



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Round  
L Soc 2542.18 JAN 17 1905



**Harvard College Library**

FROM

*The Academy*













*ind* *Cl. 292.*

A T T I  
DELLA  
R. ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCXCVIII

1901

SERIE QUINTA

MEMORIE  
DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI  
VOLUME IV.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI  
—  
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI  
1904





ATTI

DELLA

R. ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

---

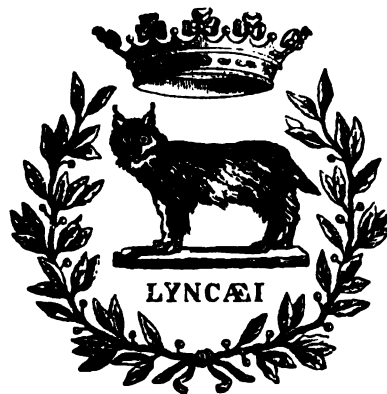
SERIE QUINTA

---

MEMORIE

DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI

VOLUME IV.



ROMA

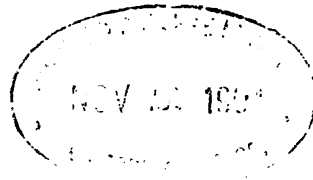
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

1118-3



The Academy.

---

## RELAZIONE

letta dal Socio GOLGI, relatore, a nome anche del Socio TODARO, nella seduta del 6 gennaio 1901, sulla Memoria del dott. GIOVANNI MARENGHI, avente per titolo: *Contributo alle conoscenze sulla fina organizzazione della Retina.*

I sottoscritti, onorati dell'incarico di riferire intorno all'ammissibilità alla stampa negli Atti dell'Accademia della Memoria del dott. Marengi col titolo suindicato, si pregiano di esporre quanto segue:

L'A. dopo aver ricordati i periodi storici nei quali si sono sviluppate le ricerche sulla retina, espone il metodo seguito nel suo lavoro: il metodo della reazione nera. I dettagli di struttura messi in evidenza sono esposti seguendo l'ordine degli strati, nei quali suole essere divisa la retina.

Nello strato delle fibre ottiche l'A. ha messo in rilievo una categoria di fibre, che danno delle collaterali e corrispondentemente, nello strato ganglionare, delle cellule nervose il cui prolungamento nervoso non va direttamente in una fibra ottica, ma fornisce numerose collaterali.

Nello stesso strato ganglionare esiste una *rete nervosa* diffusa.

Nello strato granulare interno, secondo l'A., esistono cellule nervose con prolungamento nervoso che fornisce delle collaterali.

Nello strato intergranulare esistono due categorie di cellule: cellule nervose e cellule di nevroglia. Le cellule nervose hanno il prolungamento nervoso che si spinge nello strato dei granuli esterni per ivi terminare in una ricchissima arborizzazione molto estesa. Sono cellule nervose che hanno il corpo cellulare, il prolungamento nervoso e la terminazione nello stesso organo: e ciò negli animali superiori, mammiferi.

Le cellule di nevroglia, in questo e negli altri strati, hanno tali caratteri che fanno pensare essere le così dette fibre di Müller modalità di presentarsi delle cellule di nevroglia.

I risultati, qui riassuntivamente esposti, che il dott. G. Marengi, mediante una serie di lunghe e difficili ricerche, ha saputo conseguire, allargano in modo assai rilevante le nostre conoscenze intorno alla struttura di un organo tanto complicato qual'è la retina. Per ciò i sottoscritti, visto il Regolamento 4 maggio 1879 sulle Memorie presentate da estranei all'Accademia, non esitano a proporre la stampa della Memoria Marengi negli Atti dell'Accademia.

---

## Contributo alla fina organizzazione della Retina.

Memoria del dott. GIOVANNI MARENGHI

(con cinque tavole)

---

Le conoscenze nostre su la struttura della retina si possono dividere in due periodi: in un primo periodo coi comuni metodi d'indagine gli osservatori si sono occupati prevalentemente, nè potevano altrimenti, dei vari strati in cui può essere divisa la retina, dei rapporti di grandezza dei vari strati, della loro costituzione, del loro sviluppo embriologico, del loro modo di comportarsi nei diversi liquidi maceranti; ma poco o nulla dei più minuti rapporti fra i vari elementi costitutivi i singoli strati retinici. In un secondo periodo coi più delicati e speciali metodi, metodo Golgi, metodo Ehrlich, gli osservatori, penetrando più profondamente, dalle più minute conoscenze morfologiche, hanno tentato di indurre alla connessione reciproca dei vari elementi, che con diverse modalità e proporzioni entrano costitutivi dei singoli strati.

Molti dati di fatto, molte particolarità di struttura adombrate od intuite anche nel primo periodo furono poi sviluppati, confermati o corretti nel secondo.

Il lavoro, che apre il secondo periodo di ricerche, è quello del Tartuferi (1887). A quello succedono i lavori del Cajal, del Dogiel, del Baquis, del Kallius, dello Schaper, ecc. Benchè non pochi fatti siano stati descritti, non pochi dettagli siano stati accuratamente messi in rilievo, pure si può dire che in questi 13 anni non molto di fondamentale è stato aggiunto ai reperti descritti in quel lavoro. È vero che fortuna maggiore toccò all'esteso lavoro di Ramon y Cajal. Questo osservatore, aggiungendo ai dati anatomici il concetto suo dottrinale della connessione fra gli elementi del tessuto nervoso ha creato un vero schema, schema che è riprodotto in tutti i recenti trattati di anatomia. In tale schema appaiono bene determinati i rapporti reciproci dei vari elementi retinici, coni e bastoncini, cellule bipolari, cellule gangliari, fibre, cellule di associazione, cellule amacrine, ecc. Ma in realtà la struttura della retina appare molto più complessa: pel momento bisogna accontentarsi del fatto singolo analitico, nè è possibile, allo stato attuale delle conoscenze nostre, una sintesi, date le troppe lacune esistenti. Anche gli schemi del Dogiel e del Kallius, benchè espressioni di vedute teoriche diverse (anastomosi fra prolungamenti di diversa natura — Dogiel — esistenza di una sostanza fra i prolungamenti analoga per funzione al mercurio fra gli estremi dei fili di un circuito — Kallius) sono ugualmente dottrinari e lacunari.

Le mie osservazioni si riferiscono ad elementi di alcuni fra gli strati, nei quali suole essere divisa la retina: sono osservazioni di dettaglio su questa o quella categoria di elementi, le quali piuttosto di risolvere questa o quella questione, ne fanno intravedere quanto incomplete siano le nostre conoscenze sulla composizione della membrana nervosa dell'occhio, e quale lungo cammino debbasi ancora percorrere prima di potere tentare uno schema che in sè comprenda almeno i principali dati anatomici.

Le retine osservate sono di mammiferi, cavallo, bue, vitello, cane, gatto, coniglio, cavia, topo.

### Metodo di ricerca.

Il metodo usato in queste ricerche fu essenzialmente il metodo Golgi con qualche lieve modificazione.

Le difficoltà di ottenere la reazione nera sulla retina sono state rilevate da quanti si sono occupati dell'argomento: tali difficoltà hanno indotto qualche autore (Kallius) ad affermare p. e. l'impossibilità di seguire la storia del prolungamento nervoso delle cellule dello strato intergranulare!

Per evitare nel miglior modo eventuali insulti meccanici, dopo avere esportato con un rasoio o con forbici il segmento anteriore (cornea e piccolo lembo di sclera), l'occhio è immerso in una soluzione al 3 per cento di bicromato potassico. Operando nel liquido non è difficile levare il cristallino col vitreo e staccare la retina. Queste manipolazioni riescono meglio se, o prima di estrarre l'occhio nei piccoli animali, oppure ad occhio estratto nei grossi animali, si inietta nei vasi una soluzione semplice di bicromato oppure la miscela osmio-bicromica. Con quest'artificio si ottengono reazioni più estese e più fine. Immediatamente si immerge la retina staccata nel liquido fissatore (soluzione di bicromato potassico al 3 per cento e soluzione di acido osmico all'1 per cento p. u.). Al liquido (50-100 c.c.) aggiungo qualche goccia di una soluzione satura di solfocianuro potassico. Tale aggiunta ha per effetto di accelerare in modo sorprendente la maturazione dei pezzi. Dopo 8-10-16-20 ore di immersione i pezzi trasportati nella soluzione di  $\text{Ag NO}_3$  danno buoni risultati. Oltre questo periodo non si ottiene più nulla: se si vuole usufruire dei pezzi, conviene ricorrere al metodo così detto del ringiovanimento. Tutti gli spedienti consigliati dal Golgi, col mezzo dei quali i pezzi, che hanno oltrepassato il periodo conveniente per ottenere l'azione del  $\text{Ag NO}_3$  e sarebbero perduti, possono essere messi in condizione di potere dare delle finissime delicate reazioni cromo-argentiche, possono allo scopo servire. La durata dell'immersione nel liquido di ringiovanimento oscilla ed è in rapporto al tempo, durante il quale il pezzo fu nel liquido fissatore: quanto più il pezzo è invecchiato tanto maggiore è il tempo necessario per ringiovanirlo: da poche ore a qualche giorno.

Ma sulla retina le reazioni cromo-argentiche non possono essere ottenute senza gravi inconvenienti. I precipitati inevitabili alla reazione, data la sottigliezza dell'organo, sono un ostacolo gravissimo che impedisce ogni osservazione: pezzi sui quali si ottengono finissime reazioni debbono essere senz'altro scartati in causa di preci-



pitati. Ad evitare questi precipitati furono suggeriti vari espedienti: fra questi quello che io ho più adottato fu l'avvolgimento di frammenti di retina nella membrana testacea d'uovo prima di esporli all'azione del  $\text{Ag NO}_3$ . È un espediente molto lesto e dà buoni risultati. Esso poi corrisponde anche meglio, se si ha riguardo ad un'altra condizione.

È noto come i preparati, che si ottengono col metodo indiretto, non sono soltanto buoni, ma benanco molto migliori per diffusione di reazione e delicatezza di quelli che si ottengono col metodo diretto. Ed uno dei vantaggi fra gli altri è la minore quantità di precipitati nelle reazioni ottenute col metodo indiretto in confronto di quelle ottenute col metodo diretto.

Da un punto di vista chimico una delle ragioni del fatto è che i liquidi di ringiovanimento hanno reazione acida. Se si lasciano cadere delle gocce di soluzione di  $\text{Ag NO}_3$  in soluzioni di bicromato potassico rese acide per aggiunta di un acido (acido nitrico, solforico, acetico), si può o impedire ogni precipitazione di cromato d'argento o moderarne la formazione modificando il grado di acidità. Ora i vari liquidi di ringiovanimento (miscela di solfato o di acetato di rame e bicromato, ecc.) sono acidi. Anche una soluzione di bicromato potassico, nella quale per eccesso di  $\text{Ag NO}_3$  non avvenga più precipitazione di cromato, può servire come mezzo di ringiovanimento: anche in questo caso il liquido è acido.

Guidato da questi fatti io ho ottenuto dei buoni risultati, e le migliori reazioni di rete nervosa, aggiungendo direttamente alle soluzioni di bicromato potassico qualche goccia di acido solforico o acetico o nitrico, meglio quest'ultimo, oppure passando i pezzi in soluzioni acquose allungate di acido nitrico. Naturalmente il tempo di immersione deve essere, ed a maggior ragione trattandosi di piccoli frammenti, molto breve.

Il ringiovanimento è di un valore inestimabile e le difficoltà che furono e sono uno degli appunti al metodo della reazione nera, sono in modo notevole attenuate quando il metodo rapido indiretto sia scrupolosamente applicato.

Nella nomenclatura degli strati adottato la nomenclatura più seguita, e la descrizione delle varie particolarità è una descrizione generale: cioè non ho osservazioni che si riferiscano a questo o quel punto speciale della retina.

### 1. STRATO DELLE FIBRE DEL NERVO OTTICO.

Nelle descrizioni, che gli autori del secondo periodo danno di questo strato, a parte le modificazioni che esso subisce dall'entrata del nervo ottico all'ora serrata nelle diverse specie d'animali, e quelle che si riferiscono al suo spessore ed alla sua individualità, è rilevato, e le figure che corredano i lavori lo confermano, un particolare aspetto delle fibre che lo compongono. Le fibre cioè offrirebbero, a distanze regolari, abbastanza regolari rigonfiamenti o varicosità, tondeggianti od ovali che imprimono alle fibre stesse un aspetto di corona di rosario. È così costante tale aspetto, che Dogiel induce da esso la natura delle fibre. Cajal, mentre descrive e figura la fibre coi rigonfiamenti, nella discussione sulle alterazioni varicose delle espansioni

nervose e protoplasmatiche, esprime l'opinione che i rigonfiamenti siano artificiali, inducendolo dal fatto che là, dove la miscela agisce prontamente, essi mancano: Kallius a sua volta rileva che, quanto più presto si osserva la retina, tanto minori sono i rigonfiamenti. Tuttavia nelle figure sono sempre riprodotte le fibre ottiche nel loro aspetto moniliforme.

Si può con molta facilità dimostrare in modo assoluto che questo aspetto delle fibre è dovuto ad alterazioni da tecnica imperfetta. Se, prima di sottoporre la retina all'azione dei vari reattivi, si ha cura di ottenere una buona fissazione: se cioè si fanno iniezioni di bicromato o di miscela nei vasi, quando la retina è in situ, è regola costante ottenere delle reazioni nelle quali le fibre appaiono uniformi e regolari nel loro decorso.

Evidentemente i rigonfiamenti sono un prodotto artificiale, molto probabilmente dovuto ad una retrazione dell'organo staccato dai mezzi, che lo tengono aderente e disteso. Se in qualche mia figura appaiono ancora i rigonfiamenti sulle fibre o sui prolungamenti nervosi, ciò è dovuto a scrupolosa fedeltà. Trattasi di preparati ottenuti senza previa fissazione coll' iniezione.

Le fibre, che costituiscono lo strato ottico, sono generalmente descritte e disegnate come indivise. Esse vanno a mettersi in rapporto diretto colle cellule dello strato sovrastante. Non entrano qui in questione quelle altre categorie di fibre descritte dal Cajal e dal Dogiel<sup>(1)</sup>, le quali si spingono più profondamente per finire od originare negli strati più profondi. Su queste categorie di fibre non ho osservazioni. Il fatto invece, che io ho potuto mettere in rilievo, è che accanto alle fibre, le quali veramente indivise vanno a mettere capo in un prolungamento nervoso di una cellula ganglionare, esistono altre fibre caratterizzate da ciò che, a distanze abbastanza varie, forniscono dei rami collaterali. Qualche volta è un solo ramo laterale che si sorprende, altre volte se ne possono verificare parecchi (tav. III, fig. 2. 3. 4).

Questi rami laterali si staccano ad angolo retto dalle fibre e corrono — alcune volte si possono seguire per qualche millimetro. — o nel medesimo strato o si spingono nello strato sottostante: talvolta ho potuto sorprendere diramazioni di secondo o terzo grado.

La reazione su questa seconda categoria è abbastanza rara e difficile.

La possibile esistenza di fibre nervose diverse per origine e per connessione dalle fibre classiche era già stata accennata. Tartuferi nota che alcuni fatti lo inducono a ritenere che le differenti dimensioni delle fibre coincidano con diversità di origine e connessione. Schwalbe dalla sproporzione fra numero di fibre e numero di cellule aveva indotto a fibre di origine diversa non ancora dimostrate.

(<sup>1</sup>) Dogiel ha descritto delle fibre, che dallo strato delle fibre ottiche vanno agli strati più profondi. Tali fibre sarebbero di due categorie: una categoria di fibre indivise: una seconda categoria di fibre con molte collaterali, che hanno origine da suddivisioni dei prolungamenti protoplasmatici. Data questa origine è lecito domandarsi quale sia il criterio pel quale Dogiel giudica di natura nervosa una fibra od un prolungamento quando egli ammette e figura l'origine di fibre nervose dal riunirsi di parecchi prolungamenti protoplasmatici. Un accenno all'esistenza di collaterali si trova nel lavoro di Corti (1850) ed in quello di Bellonci (1882), dove è detto che « ho potuto vedere chiaramente una fibra ottica dare rami sottili per portarsi nello strato molecolare interno ».

Monakow primo, Elinson e Mislawsky poi hanno ammesso una categoria di fibre centrifughe. Per Elinson e Mislawsky tali fibre sarebbero del simpatico. Per Cajal sarebbero centrifughe le fibre che si spingono negli strati profondi (<sup>1</sup>).

Quindi oltre alle fibre, che vanno a mettersi in connessione diretta colle cellule gangliari, oltre le eventuali fibre descritte dal Cajal e dal Dogiel, in questo strato, nei mammiferi, esiste una categoria di fibre caratterizzate dal fatto di fornire delle collaterali.

## 2. STRATO GANGLIONARE.

Non è difficile ottenere in questo strato ottime reazioni sulle cellule, che lo compongono. Tali cellule, come tutti gli osservatori hanno rilevato, sono molto diverse per forma, dimensioni, numero e robustezza dei prolungamenti protoplasmatici.

Riesce molto facile in base a tali criteri stabilire divisioni e suddivisioni: ma la forma del corpo cellulare e l'estendersi piuttosto in profondità che in superficie dei prolungamenti protoplasmatici, dipendono più che da altro da cause meccaniche. Le cellule nervose di questo strato, comunemente descritte e facilmente ottenute coll'uno o coll'altro metodo (Golgi, Ehrlich) od anche semplicemente con colorazione con carminio, sono caratterizzate dall'avere verso un polo della cellula, polo rivolto verso lo strato sopradescritto, un prolungamento nervoso che si continua direttamente in una fibra ottica: dal lato opposto e con opposta direzione originano i prolungamenti protoplasmatici che si sviluppano in profondità od in superficie più o meno largamente. I prolungamenti sono uniformi, si dividono dicotomicamente, ed alcune volte appaiono ad andamento quasi rettilineo, altre volte invece l'andamento è molto tortuoso: quest'ultimo modo di presentarsi dipende, a mio modo di vedere, dal raggrinzamento dell'organo per imperfetta fissazione. Le differenze, che per numero, lunghezza e ricchezza di divisioni si osservano anche in uno stesso animale tra cellule della stessa categoria, sono molto rilevanti.

Le descrizioni date dai diversi autori delle cellule di questo strato, si riferiscono al modo diverso di comportarsi dei prolungamenti protoplasmatici. Così Cajal le divide in diverse categorie a seconda che i prolungamenti protoplasmatici si spingono più o meno profondamente verso lo strato molecolare interno. Tale modo di comportarsi non ha grande valore: dove la retina ha maggiore spessore è prevalentemente in profondità, dove lo spessore è minore, è prevalentemente in superficie che si sviluppano i prolungamenti protoplasmatici: nell'uno e nell'altro caso non cambia il modo di comportarsi del prolungamento nervoso, e la descrizione dei vari autori su questo punto è uniforme. Il prolungamento nervoso va direttamente in una fibra.

In un periodo della reazione non facilmente determinabile, la reazione non avviene nella zona più superficiale dello strato ganglionare, ma nelle zone più profonde. Nei felici preparati così ottenuti si possono studiare le cellule situate non immediatamente al di sotto delle fibre ottiche, ma un po' più profonde. Queste cellule appartengono ad ogni modo allo stesso strato ganglionare. Tali cellule meritano una

(<sup>1</sup>) Anche in Huhnt (1879) si trova un accenno ad una categoria di fibre che non terminano nelle cellule gangliari.

speciale descrizione perchè pei loro caratteri devono essere raggruppate in una categoria a sè. Esse, innanzi tutto, hanno di caratteristico questo, che i prolungamenti protoplasmatici, invece di originare da un solo lato della cellula, originano quasi uniformemente da tutta la superficie del corpo cellulare e ciò pel fatto che, pur appartenendo allo strato ganglionare, le cellule sono un po' più profondamente situate. L'andamento successivo dei prolungamenti protoplasmatici non offre nulla di speciale. Anche qui esistono delle differenze di poco valore: talune cellule hanno grossi, altre più piccoli prolungamenti: quelli si sviluppano più di questi. Avviene anche di vedere tali prolungamenti ad andamento uniforme rettilineo, oppure molto tortuosi. Ma oltre a ciò, e costituisce il fatto importante, dal corpo cellulare o dalla base di un prolungamento protoplasmatico ha origine il prolungamento nervoso, il quale, o poco dopo la sua origine o talvolta a qualche distanza, fornisce delle collaterali. Queste collaterali fine si possono seguire a notevoli distanze, e sorprendere diramazioni di secondo e di terzo ordine.

Il prolungamento nervoso si può seguire fino nello strato delle fibre ottiche. Il modo di originare di tali diramazioni è sempre ad angolo retto. Le diramazioni più fine si vedono perdersi in una rete delicata molto fine che è estesa a tutto questo strato,

Alcuni tipi di queste cellule il cui prolungamento nervoso si comporta in modo così complicato, sono raccolte nella tavola II e nella tavola III, fig. 1. 3. 5.

Colle speciali modalità di reazione si può mettere in evidenza nelle cellule nervose dello strato gangliare quell'involucro periferico che riveste il corpo cellulare, e si continua sui prolungamenti protoplasmatici: involucro o buccia simile a quella messa in evidenza dal Golgi in diverse categorie di cellule nervose.

A complicare anche più la struttura dello strato gangliare, che fino ad ora è apparso agli autori fra i più semplicemente costituiti, s'aggiunge una fine particolarità, la quale se da un lato ci fa comprendere quanto complessa sia l'organizzazione della retina, d'altro lato avvicina anche più la struttura di questa porzione della retina alla struttura dei centri.

In preparati, nei quali la reazione ha raggiunto una finezza sorprendente, si può con molta chiarezza vedere come in tutto lo strato ganglionare esista una rete nervosa diffusa (tav. III, fig. 6).

Sono fibre nervose le quali si dividono e suddividono complicatamente costituendo nel loro insieme un intreccio fine, i di cui fili sono nettamente individualizzati. È un intreccio o rete nervosa la quale occupa tutto lo strato. Solo rimangono liberi degli spazi di varie forme e grandezze che rappresentano gli spazi occupati dai corpi cellulari. Attorno a tali spazi la rete si fa più fitta, più stipata.

È, lo si capisce facilmente, impossibile in questo labirinto determinare un fatto di anastomosi tra fibre di diverse provenienze; è certo però che, seguendo le singole fibre, e la nettezza della reazione lo permette, si possono verificare delle connessioni tra fibra e fibra così che ne risultano delle vere maglie chiuse. Là, dove le fibre si biforcano o dove avvengono connessioni, sono piccoli ingrossamenti triangolari.

Sugli elementi, che entrano a costituire questa rete, io non potrei pronunciarmi in modo definitivo. È certo che entrano nella sua costituzione i prolungamenti ner-

vosi colle loro diramazioni della seconda categoria di cellule da me descritta: forse, e la probabilità ha per me quasi valore di certezza, le fibre ottiche che danno diramazioni. Se altri elementi di altri strati entrino nella costituzione di questa rete nervosa, io non saprei dire ora.

Nella storia dell'anatomia della retina non è la prima volta che è usata la parola rete. Ad esempio Tartuferi descrive una rete sotto-epiteliale costituita da anastomosi fra i rami del processo esterno delle cellule a pennacchio, sia tra di loro che colle fibre dei bastoncini e dei coni e coi rami terminali delle grosse cellule superficiali. Un'altra rete, secondo lo stesso autore, è detta rete dei fiocchetti. Essa sarebbe costituita dall'anastomosi delle suddivisioni fra di loro del processo interno delle cellule a pennacchio. Le fibrille dei fiocchetti si anastomizzerebbero fra di loro e con quelle dei fiocchetti vicini: tale rete non interrotta, rete dei fiocchetti, sarebbe in contatto immediato collo strato delle fibre nervose negli interstizi esistenti fra le cellule nervose.

Dogiel a sua volta ammette anastomosi e fra i prolungamenti protoplasmatici e fra i nervosi, di modo che la connessione tra i vari elementi avverrebbe per mezzo di reti molto fitte e diffuse: ad esempio nello strato reticolare esterno.

Ma nell'uno e nell'altro caso si tratta di qualche cosa di diverso da quanto io ho descritto.

Prima di tutto che il processo esterno delle cellule bipolari o a pennacchio sia di natura nervosa è ancora una supposizione. Di esso non sono ancora stati rilevati i caratteri anatomici, per cui si può affermare essere un prolungamento di natura nervosa — modo di origine, decorso, caratteri morfologici, connessione con una fibra nervosa. Quindi, dato anche che le fibrille di suddivisione del processo interno si anastomizzassero a formare una rete, vi sarebbe un punto interrogativo sulla natura di essa rete. D'altra parte nei preparati, nei quali è evidente la rete nervosa da me descritta, non è raro osservare qualche cellula bipolare col prolungamento interno. Le estreme suddivisioni di questo sono grossolane e non appaiono anastomizzate. Evidentemente non può confondersi la rete da me descritta colla rete dei fiocchetti. Né essa può confondersi colla rete ammessa da Dogiel dovuta ad anastomosi di prolungamenti protoplasmatici e nervosi. I prolungamenti protoplasmatici decorrono e vanno a diramarsi in opposta direzione: nella rete, che occupa lo strato ganglionare, e che io ho descritto, non entrano per nulla i prolungamenti protoplasmatici: essa è di natura nervosa.

### 3. STRATO DI GRANALI INTERNI.

In questo strato sono elementi cellulari di varia natura. Non tutti gli autori sono d'accordo nell'assegnare i limiti di questo strato. Di fatti alcuni assegnano a questo strato le così dette cellule orizzontali (Tartuferi): altri invece comprendono tali cellule nello strato soprastante: ma, come bene si comprende, tale suddivisione in strati, del tutto artificiale, non ha in realtà molto valore.

Oltre le cellule così dette bipolari nella porzione interna di questo strato sono i così detti spongioblasti di Müller.



Sono cellule di varia forma e dimensione, globose o piriformi, talvolta triangolari, i cui prolungamenti protoplasmatici si staccano verso lo strato reticolare interno. Tali cellule hanno l'orientazione opposta a quella delle cellule gangliari.

Attorno a queste cellule ed al loro significato non vi è accordo fra gli autori. Secondo Dogiel dal maggior numero di queste cellule avrebbe origine in vario modo il prolungamento nervoso che andrebbe nello strato delle fibre ottiche: secondo Cajal nei mammiferi e nei teleostei tali cellule non avrebbero prolungamento nervoso e però le chiama *amacrine*. Attorno al loro corpo terminerebbero le fibre centrifughe. Bach si stacca dai due autori precedenti e descrive qualche spongioblasto con fine prolungamento in alto: l'A. però esprime il dubbio che si tratti di qualche cellula bipolare spostata.

La ricognizione di questa categoria di cellule su sezioni è ovvia: essa non è molto difficile a reazione avvenuta, neanche quando si osserva la retina di fronte dalla parte delle fibre ottiche. Se, dopo aver messo a fuoco lo strato delle fibre ottiche, si abbassa lentamente il tubo del microscopio, dopo le fibre ottiche appaiono i corpi delle cellule gangliari, quindi i loro prolungamenti protoplasmatici, poi i prolungamenti protoplasmatici decorrenti in senso inverso delle cellule amacrine, ed infine il corpo di queste ultime, che si distingue da quello delle bipolari perciò che il corpo di queste si vede continuare profondamente in un grosso prolungamento, che è il loro processo esterno, mentre il corpo di quelle ha contorno ben delimitato. In preparati ottenuti col ringiovanimento, ho potuto mettere in evidenza particolarità di struttura di talune di queste cellule.

Dal lato opposto a quello dal quale hanno origine i prolungamenti protoplasmatici nasce un prolungamento fine, il quale sembra decorrere in senso opposto ai protoplasmatici. Mentre questi sono continuazione del corpo cellulare con base robusta e presto si dividono dicotomicamente, quello è esile già all'origine. Corre indiviso per lunghi tratti per dare poi delle collaterali. Talvolta però dal prolungamento nervoso già poco dopo l'origine si staccano delle fine collaterali: queste sono di secondo, di terzo ordine, in modo che nell'insieme il decorso del prolungamento nervoso diviene molto complicato (tav. IV, fig. 1).

La finissima reazione su queste cellule mi è sempre riuscita fino ad ora molto limitata.

Tipi di queste cellule sono raccolte nella tavola IV, ma per la poca estensione della reazione non ho potuto sorprendere il fatto dell'origine del prolungamento nervoso su sezioni e però sul fatto stesso non oso pronunciarmi per ora in modo assoluto.

Pure ripeto che le cellule in parola per la disposizione loro difficilmente possono essere confuse con altri tipi cellulari: esse fanno completo contrasto, per la disposizione dei prolungamenti protoplasmatici, colle cellule gangliari. Confrontando l'orientamento reciproco di queste due categorie di cellule, si ha l'impressione, pel modo di comportarsi di rispettivi prolungamenti, come di due circonvoluzioni opposte tra di loro.

Benchè l'osservazione di fronte dei frammenti di retina (si guardi dal lato delle fibre come da quello dei bastoncini e coni) abbia certamente un valore specialmente per chi ha abitudine a tale osservazione, pure, data la complicata struttura degli

strati e degli elementi che li costituiscono, su tale osservazione soltanto io non oso in modo assoluto affermare che le cellule raffigurate nella tavola IV siano le cellule così dette amacrine benchè esse appartengano allo strato granulare interno.

#### 4. STRATO INTERGRANULARE.

Su questo strato fu richiamata di più l'attenzione degli autori: esso costituì il terreno sul-quale maggiori furono le dispute e le discordie fra gli anatomici. Mentre alcuni hanno descritto nello strato intergranulare delle cellule, altri ne hanno negato l'esistenza; per alcuni le cellule sono semplicemente di sostegno; per altri le cellule sono di natura nervosa. Müller nello strato intergranulare dei pesci e della tartaruga osservò elementi cellulari divisi in due strati: nei mammiferi osservò solo fibre verticali e sostanza amorfa. Kölliker nei mammiferi rilevò l'esistenza di cellule stellate. Schultze descrisse lo strato intergranulare come analogo alla sostanza grigia. Krause sostenne l'esistenza di una membrana perforata. Rivolta descrisse delle cellule che non esitò a collocare fra le nervose. Golgi e Manfredi, isolando lo strato con processo di macerazione, hanno descritto e disegnato degli elementi, che essi ritennero connettivi.

Schwalbe descrisse elementi nervosi. H. Müller primo parlò di uno speciale strato di *tangentialen Fulcrumsellen*. Reich, Ranvier, Ewart, Merkel, Tafani, Leydig nei diversi animali descrissero pure gli stessi elementi. Dogiel nel 1883 divise le cellule in due piani, uno delle *sternformigenzellen* l'altro delle *tangentialenfulcrumsellen*. Schiefferdecker nel 1886 pubblica un lavoro di istologia comparata della retina: la descrizione e le figure, benchè grossolane, dimostrano avere egli veduti i tipi di cellule che più avanti descriverò. Naturalmente a lui mancò la possibilità di differenziarli con sicurezza.

Le questioni sulla natura degli elementi, che entrano a costituire questo strato; sull'esistenza di prolungamenti; sul modo successivo di comportarsi di questi; sull'esistenza di anastomosi, non hanno potuto avviarsi a soluzione se non quando la tecnica potè disporre dei nuovi metodi di indagine.

Tartuferi nella porzione cellulare del primo strato cerebrale descrive quattro tipi di cellule. Tra essi vi sono le grosse e le medie cellule superficiali. Le grosse cellule superficiali danno robusti processi che rapidamente si dividono ed entrano a costituire la rete sotto epiteliale. « Tra questi prolungamenti ne distingue uno *rassomigliante ad una fibrilla nervosa* e che perciò ci si presenta con caratteri molto differenti da quelli qui sopra esposti. Questo processo non l'ho mai visto dividersi in tutto quel tratto nel quale era visibile..... è cilindrico, di grossezza uniforme, può presentare qua e là delle varicosità, in modo da avere perfetta rassomiglianza con una fibrilla nervosa. Il suo punto d'origine non è fisso, per solito si stacca lateralmente in vicinanza della base di uno dei processi prima descritti..... decorre nello spessore della rete sotto epiteliale. Non sono giunto ancora a determinare dove e come finisce..... sono molto in dubbio se una cellula dia origine ad uno solo di questi processi ».

Le cellule di grandezza media si direbbero dalla descrizione e dalle figure di nevroglia.

A parte che il Tartuferi attribuisce questi elementi allo strato granulare interno, fatto, ripeto, di non molto valore, egli avrebbe visto in modo frammentario il tipo cellulare che io minutamente illustrerò.

Dogiel non mette dubbio sulla natura nervosa delle grosse e piccole cellule stellate: solo che egli descrive il prolungamento nervoso, che decorre attraverso allo spessore della retina fino a raggiungere lo strato delle fibre ottiche.

S. Ramon y Cajal nel suo studio anatomico-comparativo sulla retina dei vertebrati (*La Cellule* 1893) illustra largamente gli elementi in parola, chiamando le cellule superficiali o stellate col nome di cellule orizzontali. E di esse distingue varie categorie.

Nei teleostei a Cajal è « sfuggito il destino del prolungamento nervoso delle cellule orizzontali della prima fila »; « non è riuscito a mettere in evidenza il modo di terminare del prolungamento nervoso delle cellule della seconda fila; » il *ca* delle cellule della terza fila s'avvicina alla zona plessiforme ove sembra finire » (pagine 135-36-37).

Per l'A., a titolo di congettura, e nella supposizione che i *ca* di questi elementi terminino per arborizzazioni libere sotto il piede dei coni e bastoncini, essi dovrebbero avere funzione di associazione (pag. 135).

Nei batraci « le cellule orizzontali esterne hanno tra le altre espansioni una molto delicata, molto lunga e caratterizzata soprattutto perchè di distanza in distanza emette fine a corte appendici ascendenti terminando tra i piedi delle cellule visive a mezzo d'un piccolo rigonfiamento. Si tratta di un vero *ca* a decorso orizzontale di cui la terminazione è difficile a sorprendersi per il grande percorso. In due circostanze felici siamo arrivati a riconoscere la terminazione in due o tre rami terminali ascendenti varicosi » (pag. 155).

Nei rettili pure le cellule orizzontali hanno un cilindro dell'asse « il cui destino è ancora ignoto ». Per analogia si dovrebbe ammettere che tale *ca* termini con arborizzazioni libere nello strato plessiforme a distanze considerevoli (pag. 172).

Negli uccelli il *ca* delle cellule a spazzola a distanza si espande « in un'arborizzazione spessa, appiattita di cui i rami hanno aspetto di spine divergenti. Di profilo sembrano placche terminali di cui i contorni si prolungano in spine un po' ascendenti ». (pag. 187).

Le cellule stellate orizzontali hanno il prolungamento nervoso del quale « non si può dire come termini », tale *ca* non emette collaterali.

Nei mammiferi è difficile trovare il *ca* delle cellule orizzontali esterne: « esso, dopo un tragitto orizzontale e spesso flessuoso, si risolve in qualche branca fine varicosa e termina liberamente a livello del piano superficiale della zona plessiforme. Nel suo cammino emette delle collaterali ad angolo retto che si ramificano e terminano liberamente nello spessore di questa zona ». Delle cellule orizzontali interne « il *ca* comincia con rigonfiamento conico, percorrendo orizzontalmente e a qualche distanza dalla zona plessiforme esterna un cammino lungo: noi l'abbiamo seguito per un tratto di 0.8 mm. senza riuscire a scoprirne la terminazione. Esso manca di collaterali e

non cambia mai direzione. Noi non possiamo schierarci con Dogiel che dice di aver veduto discendere questi *ca* per divenire fibre dello strato delle fibre ottiche. Siamo piuttosto inclinati ad ammettere che tali *ca* terminino nello spessore dello strato plessiforme esterno col mezzo di una arborizzazione libera d'enorme estensione » (pag. 200-201).

Oltre a ciò nello stesso strato Cajal descrive delle fibre nervose con estese terminazioni che egli reputa siano i prolungamenti nervosi delle cellule orizzontali. Tali terminazioni non escono dallo strato plessiforme.

Nel 1896 nelle « *Nouvelles contributions, etc.* » ribadisce l'opinione che « tutte o l'immensa maggioranza delle cellule orizzontali rappresentino cellule a *ca* corto ramificato nella zona plessiforme esterna ».

Per Cajal le cellule orizzontali hanno una funzione d'associazione ed il loro volume ed il numero sono in rapporto colla tenuità e abbondanza dei bastoncini.

Nel lavoro di Kallius sulla retina dei mammiferi è detto della stessa categoria di cellule, che nei preparati col metodo Golgi non si può seguire il prolungamento principale per lungo tratto, che col bleu di metilene si segue e si vede che esso non dà collaterali, che si divide in tre e fin quattro grossi rami che si ingrossano a cono e che danno numerose molto fine diramazioni ulteriormente ramificate. Questo prolungamento in nessun punto del suo percorso esce dalla sostanza reticolare esterna, ma ha sempre tendenza ad inviare le proprie terminazioni vicino a quelle dei coni e dei bastoncini.

Schaper nel '99 delle *grossen sternförmigen oder subepithelialen Zellen* ne fa una categoria delle bipolari: il prolungamento nervoso si dirige in basso e finisce nello strato plessiforme interno.

Ho testualmente riportato le descrizioni che si riferiscono alle cellule di questo strato, per dimostrare come anche ora non vi sia accordo sulla morfologia delle cellule che si trovano nello strato intergranulare.

Unico accordo fra questi autori è che le cellule di questo strato sono di natura nervosa: anche questa affermazione comune, come vedremo, deve essere accettata con qualche restrizione.

Sull'origine, sul modo ulteriore di comportarsi del prolungamento nervoso vi sono incertezze e contraddizioni. Ciò deriva dalle difficoltà gravissime di mettere in evidenza nel loro insieme gli elementi dello strato intergranulare: essi occupano estensioni considerevoli, hanno caratteri di elementi centrali e periferici, sono profondamente situati: tutte condizioni queste contrarie a facili osservazioni.

In alcuni preparati fortunati però accade che la reazione sia limitata alla categoria delle cellule dello strato intergranulare, e in questi casi il tessuto retinico trasparente lascia in modo brillante seguire tutta la storia degli elementi cellulari: alcuni altri preparati, nei quali la reazione è più diffusa, servono molto bene per essere esaminati in sezioni.

Nello strato intergranulare esistono due tipi cellulari distinti tra di loro e di diversa natura: l'uno di natura nervosa; l'altro di nevroglia.

*Cellule nervose.* — Le cellule nervose, quali ci appaiono nello strato intergranulare, sono più sviluppate in grandezza e larghezza che in profondità per cui

sono come appiattite. Dal contorno del loro corpo sorgono cinque, sei, sette robusti prolungamenti protoplasmatici che poco dopo l'origine si dividono dicotomicamente: ma i rami di secondo o di terzo ordine si mantengono di notevole grossezza. Da essi hanno origine numerosi filuzzi dividendisi e suddividendisi più volte, di modo che i prolungamenti stessi e insieme le cellule acquistano carattere speciale muscoso. I filuzzi protoplasmatici non hanno andamento rettilineo ma molto tortuoso: nè questo aspetto, come vedremo, è artificiale. Filuzzi simili hanno anche origine dalla base dei prolungamenti protoplasmatici.

Nell'insieme le cellule assumono così una fisionomia propria per cui difficilmente possono essere confuse con altri tipi cellulari.

Da questi prolungamenti protoplasmatici si distingue un prolungamento che ha carattere nervoso. Esso ha origine o dal corpo cellulare, oppure dalla base di qualche prolungamento protoplasmatico. Si stacca nettamente dalla cellula e decorre per lungo tratto non orizzontale, ma dolcemente spostandosi verso lo strato soprastante dei granuli esterni.

Dopo un molto lungo percorso dà qualche grosso ramo e poi si divide in due o tre tronchi principali. Da questi dopo ulteriore decorso si staccano rami di 2°, di 3°, di 4°, 5° ordine che sempre più impiccioliscono fino in vicinanza della loro terminazione. Qui generalmente i filuzzi terminali ingrossano alquanto: e gli ingrossamenti conici o rotondi sono seguiti da un piccolo tenue filuzzo. Nell'insieme tale elegantissima terminazione ricorda un albero da frutto di spalliera (tav. V, fig. 3). In complesso la terminazione occupa una superficie molto maggiore di quella occupata dal corpo cellulare.

A complicare il decorso ed i rapporti del prolungamento nervoso contribuisce il fatto che talvolta, nel tratto dall'origine del prolungamento nervoso al punto nel quale cominciano le grosse diramazioni, si vedono staccarsi dei fini rami laterali, dei quali però non ho potuto scoprire il modo ulteriore di comportarsi (tav. V, fig. 7).

Se invece che di fronte, le cellule in questione sono studiate in sezione, allora è facile rilevare che il corpo cellulare si trova nello strato intergranulare. I prolungamenti protoplasmatici hanno tendenza a portarsi fra i granuli esterni ove s'insinuano i loro filuzzi terminali: alcune volte qualche granulo apparisce abbracciato in tutta la sua superficie da quattro a cinque filuzzi. È da questa disposizione, da questo adattarsi all'interstizio fra i granuli che viene quell'andamento tortuoso, al quale ho da prima accennato (tav. V, fig. 4). Nelle sezioni si segue il prolungamento nervoso per lungo tratto dolcemente spostandosi in alto e penetrante nello strato dei granuli esterni. È qui che cominciano le suddivisioni: è qui dove si sviluppa e si estende la ricca arborizzazione terminale.

Se si esamina in superficie una retina intera dalla parte dei coni e dei bastoncini, primi ad essere veduti sono i rami terminali, poi il prolungamento nervoso, poi il corpo cellulare: il rovescio accade quando la retina sia vista dalla parte dello strato delle fibre ottiche. Non ho rilevato differenze notevoli fra le retine dei diversi animali esaminati.

Le ultime propaggini del prolungamento nervoso hanno carattere di vera terminazione. Quali rapporti eventuali abbiano queste terminazioni colla funzione io non saprei dire ora; certo che il fatto di costituire queste cellule uno strato continuo,



l'abbondanza e la ricchezza delle terminazioni non possono avere un valore di secondaria importanza.

Si tratta di cellule nervose con un prolungamento nervoso che ha la terminazione nell'organo ove le cellule risiedono: ciò che per gli altri sensi negli animali superiori è scaglionato dal centro alla periferia, cellule, fibre, apparato terminale periferico, qui è riassunto nello stesso organo.

La ragione del fatto è naturalmente embriologica.

*Cellule di nevroglia.* — Accanto alla categoria di cellule sopra descritte vi è un'altra categoria di cellule delle quali non è dubbio il carattere di nevroglia. Sono cellule pure appiattite che assumono colla reazione nera un colore rossigno: (tav. V, fig. 5) dal contorno del loro corpo hanno origine numerosi prolungamenti, i quali si dividono e si suddividono assottigliandosi così che l'intero corpo cellulare assume forma raggiata. Non è difficile che la reazione riesca ugualmente su tutte due le categorie di cellule ed allora il contrasto della loro fisionomia è molto spiccato. Se è facile il differenziare queste due categorie di cellule su preparati ottenuti colla reazione nera e col bleu di metilene, ciò è difficilissimo su preparati ottenuti con metodi comuni. Ciò dà ragione delle diverse descrizioni che delle cellule di questo strato sono state date da diversi autori, e delle polemiche che sono seguite. La descrizione che si legge ad es. a pag. 10-11 del lavoro del Golgi e del Manfredi è così esatta, che anche ora meglio non potrebbero essere descritte le cellule di nevroglia che entrano nella costituzione di questo strato.

*Apparato di sostegno.* — L'apparato di sostegno nella retina è, come si sa, rappresentato dalle così dette fibre di Müller e dalle cellule di nevroglia.

Le cellule di nevroglia variano di forma nei diversi strati per ragioni meccaniche. Le cellule di nevroglia che si trovano nello strato delle fibre sono schiacciate, lamellari ed i prolungamenti riuniti a fasci si adattano alla direzione e decorso delle fibre. Le cellule dello strato ganglionare sono tondeggianti o globose con numerosi prolungamenti che si staccano dal contorno cellulare dividendosi e suddividendosi poi dicotomicamente. Non è raro osservare in qualche preparato i rapporti che sono già stati descritti dal Golgi fra i prolungamenti delle cellule di nevroglia e le pareti vasali. Non è raro cioè vedere l'estremo di un prolungamento aderire con un'espansione alle pareti di un vaso. Tali connessioni riescono più numerose ed evidenti qualora la fissazione della retina sia ottenuta coll'iniettare nei vasi il liquido fissatore. Potrebbe essere questo un argomento indiretto a sostegno dell'opinione che tali connessioni rappresentino la via di diffusione dei materiali nutritizi?

Una forma particolare delle cellule di nevroglia è quella riprodotta nella tav. V, fig. 9. Le espansioni che derivano dal corpo cellulare sono membraniformi e riproducono esattamente quel modo speciale di presentarsi delle così dette fibre di Müller quando attraversano strati occupati da cellule.

Questa fisionomia diversa delle cellule di nevroglia fanno pensare essere esatto il modo di vedere di molti anatomici, che le fibre di Müller altro non siano che modalità di presentarsi delle cellule di nevroglia.

Così, come io le ho descritte, appaiono le diverse particolarità di struttura degli elementi presi in esame.

Lungi dalla possibilità di rappresentare e riassumere i particolari stessi in uno schema qualunque, mi limito a formulare i risultati ottenuti su retine di mammiferi nelle seguenti conclusioni:

1) l'esistenza nello strato delle fibre del nervo ottico di una categoria di fibre le quali hanno la caratteristica di fornire rami collaterali;

2) l'esistenza nello strato ganglionare di una categoria di cellule il cui prolungamento nervoso non va direttamente in una fibra, ma fornisce rami collaterali;

3) l'esistenza nello stesso strato di una vera rete nervosa diffusa, alla formazione della quale prendono certo parte le diramazioni dei prolungamenti nervosi delle cellule sopradescritte. Non escludo, anzi è da ammettersi, che vi prendano parte altri elementi e che la sua costituzione sia molto complessa;

4) l'esistenza nello strato intergranulare di cellule nervose, il cui prolungamento nervoso termina con abbondanti, ricchissime ed estese fine diramazioni rigonfiate verso l'estremo *nello strato granulare esterno*: queste ultime diramazioni hanno carattere di terminazione;

5) l'esistenza nello stesso strato di cellule appartenenti alla nevroglia;

6) i caratteri, coi quali le cellule di nevroglia si presentano nei diversi strati, fanno fondatamente pensare che le così dette fibre di Müller altro non siano che modalità di presentarsi delle cellule di nevroglia.

Il valore che, in rapporto alla funzione, devono avere le fibre che danno collaterali, le cellule il cui prolungamento nervoso si comporta in modo così diverso da quello delle classiche descritte, la rete nervosa diffusa, le terminazioni nervose nello strato granulare esterno delle cellule orizzontali si può intravedere e non lieve; ma non può essere allo stato attuale delle conoscenze nostre determinato.

## BIBLIOGRAFIA

Della ricchissima letteratura sulla struttura della retina, sono qui ricordati solo gli autori citati nella Memoria. Furono tralasciati specialmente quei lavori anteriori al 1887, che si riferiscono a questioni non trattate nel lavoro: ad es. i lavori che si riferiscono alla struttura dei coni e bastoncini, o all'epitelio pigmentato od alla porpora retinica ecc.

Bach L. *Die Nervenzellenstructur der Netzhaut in norm. u. path. Zust. — Die menschlichen Netzhaut nach Unt. mit Golgi-Cajal'schen Methode.* Arch. f. Opht. 1895.

Baquis E. *Sulla retina della faina.* Anat. Anz. 1890.

Bellonci G. *Contribuzione all'istogenesi ed istologia dello strato mol. int. della retina,* 1882.

Boll F. *Sull'anatomia e fisiologia della retina,* 1877.

Bouin P. *Contribution à l'étude du ganglion moyen de la rétine chez les oiseaux.* Journal de l'Anat. et de la Phys., 1895.

S. R. y Cajal. *Sur la morphologie et les connexions des éléments de la rétine des oiseaux.* Anat. Anz., 1889.

- S. R. y Cajal. *La rétine des Vertébrés. La Cellule.* 1893.  
 Id. *Nouvelles contributions à l'étude hist. de la rétine.* Journal de l'Anat. et de la Phys., 1896.  
 Ciaccio G. V. *Lezioni di notomia minuta.* Bologna, 1890-95.  
 Colucci C. *Sulla neuroglia della retina.* Napoli, 1894.  
 Corti Alph. *Beitrag zur Anatomie der Retina.* Müller's Archiv., 1850.  
 Dogiel A. S. *Die Retina der Ganoiden.* Arch. f. mik. Anat., 1883.  
 Id. *Zur Frage über den Bau der Retina bei Triton cristatus.* Arch. f. mik. Anat., 1884.  
 Id. *Ueber die Retina des Menschen.* Int. Monatschrift f. Anat. u. Histol., 1884.  
 Id. *Ueb. das Verhalten der nervösen Elemente in der Retina der Ganoiden etc.* Anat. Anz., 1888.  
 Id. *Ueber die nervösen Elemente in der Netzhaut der Amphibien und Vögel.* Anat. Anz. 1888.  
 Id. *Ueb. die nervösen Elemente in der Retina des Menschen.* Arch. f. mik. Anat., 1891.  
 Id. *Zur Frage über das Verhalten der Nervenzellen zu einander.* Arch. f. Anat. u. Phys., 1893.  
 Id. *Zur Frage über den Bau der Nervenzellen etc.* Arch. f. mik. Anat., 1893.  
 Id. *Die Retina der Vogel.* Ib., 1895.  
 Id. *Die Structur der Nervenzellen der Retina.* Ib., 1895.  
 Id. *Zur Frage über den Bau der Nervenzellen etc.* Ib. Bd. XLI.  
 Id. *Neuroglia der Retina des Menschen.* Ib., 41.  
 Id. *Ein besonderer Typus v. Nervenzellen in der mittleren gangliösen Schicht der Vögel.* Anat. Anz., 1895.  
 Elinson. *Sur les fibres centrifuges du nerf optique.* Compt. Rendus de la Soc. de Biol., 1896.  
 Emery. *La terminazione del nervo ottico nella retina dei batraci urodeli.* Atti della Soc. it. di Scienze Nat., 1876.  
 Fromaget. *Contribution à l'étude de l'hist. de la rétine.* 1892, Arch. d'opht., t. XII.  
 Fusari R. *Note historique à propos des nouvelles découvertes sur la fine anatomie etc.* Arch. it. de Biol., XXVII.  
 Golgi e Manfredi. *Annotazioni istologiche sulla retina del cavallo.* R. Acc. di Med. di Torino, 1872.  
 Greeff R. *Ueb. Langsverb. (associationen?) in der menschl. Retina.* Arch. f. Anat. u. Phys., 1898.  
 Id. *Ueb. Zwillings Ganglienzellen in der menschl. Retina.* Ib., 1897.  
 Grenacher H. *Ueb. der Retina der Cephalopoden.* Zool. Anz. Jg., 18.  
 Henle. *Ueb. der äussere Körnerschicht der Retina.* Gött. Nachricht., 1863.  
 Hosch F. *Bau der Säugethiernetzhaut nach Silberpräp.* Arch. f. Oph., 1895.  
 Id. *Erlich's Methyl. Methode und ihre Anw. auf das Auge.* Arch. f. Opht., 1901.  
 Kallius E. *Sehorgan.* Ergb. der Anat. u. Entwickl. hg. v. Merkel u. Bonnet, 1897.  
 Id. *Unters. über die Netzhaut der Säugeth.* Anat. Hefte, 1894.  
 Id. *Bemerk. zu einer Arbeit über die Retina v. R. y. Cajal.* Ant. Anz., 1897.  
 Kolliker A. *Handb. der Gewebelehre,* 1867.  
 Id. *Zur Anat. u. Phys. der Retina.* Verhand. d. phys. med. Gesellsch. zu Würzburg, 1852.  
 Krause W. *Die Membrana fenestrata der Retina.* Leipzig, 1868.  
 Id. *Die Nervenendigung in der Retina.* Arch. f. mik. Anat. 1876.  
 Id. *Uebersicht der Kenntn. vom Bau der Retina im Jahre 1895,* Schmidt's Jahrb., Bd. 249.  
 Id. *Ueber die Retinasapfen der nachtlischen Thiere.* Arch. f. mik. Anat. 1881.  
 Id. *Die Retina.* Intern. Monat. f. Anat. u. Hist. 1884, Journal Int. mensuel d'Anat. et d'Histolog. 1886, 88, 89, 92, 93, 95.  
 Kuhn. *Histol. Studien an der Menschl. Netzhaut.* Jenaische Zeitschr. für Naturw., 1890.  
 Id. *Zur Kenntniss des Sehnerven und der Netzhaut.* Arch. f. Opht., 1879.  
 Leydig F. *Beiträge zur mik. Anat. und Entwickl. geschichte der Rochen u. Haie.* Leipzig, 1852.  
 Id. *Anat. histol. Unters. über Fische und Reptilien.* Berlin 1853.  
 Id. *Ueber das Auge der Gliederthiere.* 1864.  
 Id. *Verhand. d. physik. medic. Gesellschaft zu Würzburg.* 1888.  
 Id. *Einiges zum Bau der Retina.* Zool. Jahrbüch., 1894.  
 Lennox R. *Beobacht. über die Hist der Netzhaut mittelst Weigert's. Farbmethode.* Graef's Arch., 1886.  
 Merkel u. Zuckerkandl. *Sinnesorgane.* Ergb. v. Merkel u. Bonnet, 1891-92-94.

- Merkel F. *Ueb. die menschl. Retina*. Arch. f. Opht., 1876.  
Id. *Zur Kennt. der Stäbchenschichte der Retina*. Arch. f. Anat. u. Phys., 1870.  
Mislawsky. *Remarques sur les recherches du d.<sup>r</sup> Elinson*. Compt. Rend. de la Soc. de Biol., 1899.  
Monakow. *Experimentelle und pathol.-anat. Unters. über die optischen Centren und Bahnen*. Arch. f. Psych. 1889.  
Müller H. *Anat.-phys. Unters. über die Retina bei Menschen und Wirbelthieren*. Zeitschr. f. wiss. Zool., 1857.  
Id. *Zur Hist. der Netzhaut*. Ib., 1851.  
Id. *Ueb. Sternformigen Zellen der Retina*. Verhand. der physik. med. Gesellschaft in Würzburg, 1852.  
Neumeyer L. *Die feinere Bau der Selachier-Retina*. Arch. f. mik. Anat., 1897.  
Prokopenko P. *Contributions à l'étude de la structure hist. de la rétine*. Charkow 1891.  
Reich M. *Zur Histologie der Hechtretina*. Arch. f. Opht., 1874.  
Retzius G. *Die neuroglia des Nervus opticus und der Retina*. Biolog. Unt. neue Folge, Bd. VI.  
Id. *Zur Kenntniss der Retina der Selachier*. Fest. f. Lillyeborg, 1896.  
Rivolta S. *Dello strato di cellule multipolari che formano lo strato intergranulare od intermedio (Zwischenkornnerlage) nella retina del cavallo*. Giornale di anat. fis. e pat. degli animali, 1871, Medico Veterinario, 1868.  
Ryesnikow Ch. M. *Zur Lehre v. der Structur der Netzhaut*. Unt. nach der Methode Golgi-Cajal, S. Petersburg 1897.  
Schaper A. *Die Nervosen Elemente der Selachier-Retina in Methylenblaupräparaten*. Festschrift d. 70 Geburs tag v. K. v. Kupffer, 1899.  
Id. *Zur Histolog. der menschl. Retina*. Arch. f. mik. Anat. XLI.  
Schiefferdecker P. *Studien zur vergleich Histologie der Retina*. Arch. f. mik. Anat., 1886.  
Schultze M. *Die Stäbchen in der Retina*. Ib., 1869.  
Id. *Ueb. die Nervenendigung in der Netzhaut*. Ib. Ib.  
Id. *Neue Beiträge zur Anat. u. Phys. der Retina*. Ib., Bd. VII.  
Id. *Observationes de Retinae Structura penitiori*, 1859.  
Id. *Zur Anat. u. Phys. der Retina*. Arch. f. mik. Anat., 1866.  
Id. *Ueb. Stäbchen und Zapfen der Retina*. Id., 1867.  
Id. *Bemerk. zu den Aufsätze des d. W. Steinlin*. Ib., 1868.  
Id. *Retina in Handbuch der Gewebelehre v. Stricker*. 1872.  
Id. *Bemerk. über Bau u. Entwick. d. Retina*. Arch. f. mik. Anat., 1867.  
Schwalbe G. *Mikr. Anat. der Sehnerven der Netzhaut und des Glaskörpers*. Handbuch der Ges. Aug., 1874.  
Tafani A. *Andamento e terminazione del nervo ottico nella retina dei coccodrilli*. Arch. it. di Biol., T. IV.  
Tartuferi F. *Sullo strato dei granuli interni della retina*. Giorn. della R. Acc. di med. di Torino, n. 5, 1887.  
Id. *Sullo strato dei granuli interni e sullo strato reticolare esterno della retina*. Com. prev., Torino, id. id., vol. XXXVII, 1887, nn. 6-7.  
Id. *Sull'anatomia della retina*. Archivio per le Scienze mediche, vol. XI.
-

## SPIEGAZIONE DELLE FIGURE CONTENUTE NELLE TAVOLE

---

TAVOLA I. — Vari tipi cellulari dello strato ganglionare corrispondenti alle cellule classiche. Il prolungamento nervoso in rosso si continua direttamente in una fibra ottica. Reazione nera, metodo diretto. — Figg. 1, 2, 3: vitello. — Fig. 4: cavallo. Oc. 4, ob. 5 K.

TAVOLA II. — Vari tipi cellulari dello strato ganglionare. In tutte queste cellule il prolungamento nervoso poco dopo l'origine comincia a fornire delle collaterali. — Fig. 1: cavallo. Reazione nera, metodo indiretto. Oc. 4, ob. 4 mm. Z. — Figg. 2, 3: vitello. Reazione nera, metodo indiretto. Oc. 4, ob. 5 K. — Fig. 4: gatto, come la fig. 1.

TAVOLA III. — Fig. 1: Cellula nervosa dello strato ganglionare il cui prolungamento nervoso dà diramazioni collaterali (vitello). — Fig. 5: id. id. Reazione nera, metodo indiretto. — Fig. 3: Non è una figura d'insieme nella quale si siano raggruppati vari dettagli, ma è copia di un preparato. Fra le molte fibre dello strato ottico se ne vede una che, piegando in alto, si continua col prolungamento nervoso di una cellula. Poco lontano dall'origine si vede staccarsi una collaterale. Un'altra fibra si piega in basso e dà origine a parecchie collaterali (vitello). Reazione nera, metodo diretto rapidissimo. Oc. 4, ob. 4. mm. Z. — Figg. 2, 4: fibre ottiche che danno diramazioni. — Fig. 6: È riprodotto un frammento di rete nervosa. Gli spazi chiari corrispondono a spazi occupati da cellule nervose dello strato ganglionare.

TAVOLA IV. — Vari tipi cellulari dello strato granulare interno (cellule amacrine?). Il prolungamento nervoso dà numerose collaterali; esso ha origine al polo opposto donde hanno origine i prolungamenti protoplasmatici. Reazione nera. Metodo indiretto. Ringiovanimento con acido nitrico. — Figg. 1, 2, 4: vitello. — Fig. 3: gatto (nella fig. 2 il prolungamento nervoso si seguiva ancora per 2. mm.). — Fig. 1: oc. 4, ob.  $\frac{1}{12}$  Z. — Fig. 2: oc. 4, ob. 8 mm. Z. — Figg. 3, 4: oc. 4, ob. 5 K.

TAVOLA V. — Fig. 1: Sezione trasversa di retina, nella quale sono rappresentati i vari strati. La sezione è riprodotta solo per mostrare l'ubicazione delle cellule nervose nello strato intergranulare; i rapporti dei loro prolungamenti protoplasmatici coi granuli esterni; l'origine e la direzione del prolungamento nervoso. — Fig. 2: Gruppo di cellule nervose dello strato intergranulare per dimostrare che le cellule nervose costituiscono un vero strato continuo. Reazione nera. Metodo diretto rapidissimo. Oc. 6, ob. 5 K. Vitello. — Fig. 3: Ramo terminale nello strato granulare esterno del prolungamento nervoso delle cellule nervose dello strato intergranulare. Vitello. Metodo diretto rapidissimo oc. 4 comp., ob. 4.00 mm. Z. — Fig. 4: Cellula nervosa dello strato intergranulare vista di fianco. Modo di comportarsi dei prolungamenti protoplasmatici. Origine del prolungamento nervoso. Si vede il prolungamento nervoso spostarsi in alto. Vitello. Metodo diretto rapidissimo oc. 8, ob. 4 mm. Z. — Fig. 5: Cellula di nevroglia dello strato intergranulare (vitello). — Fig. 6, 7: Due tipi di cellule nervose dello strato intergranulare con terminazione intraretinica del prolungamento nervoso. Nella fig. 7, poco dopo l'origine del prolungamento nervoso, si vede staccarsi una collaterale. Reazione nera. Metodo indiretto. Vitello. Oc. 4, ob. 8 mm. Z. — Fig. 8: Cellula di nevroglia dello strato ganglionare (vitello). Oc. 4, ob. 4 mm. Z. — Fig. 9: Cellula di nevroglia dello strato granulare interno. Le espansioni membraniformi riproducono esattamente il modo di presentarsi delle fibre di Müller in corrispondenza di questo strato (gatto). Oc. 4, ob. 5 K.

---























---

## RELAZIONE

letta dal Socio PATERNÒ, relatore, a nome anche del Socio CANNIZZARO, nella seduta del 6 gennaio 1901, sulla Memoria del prof. G. ODDO, intitolata: *Eterificazione per mezzo dei sali inorganici*.

Il prof. Giuseppe Oddo in questa Memoria studia attentamente la formazione degli ossidi dei radicali alcoolici dagli alcoli corrispondenti primari e saturi, della serie grassa ed aromatica, per l'azione dei sali metallici. Stabilisce con numerose esperienze la temperatura alla quale l'eterificazione ha luogo, e la influenza relativa dei vari sali metallici in questo fenomeno; svela l'influenza che nella rapidità della reazione ha la grandezza molecolare dell'alcool e la natura della catena carbonica; trova che la presenza di un metine in contiguità al gruppo alcoolico ostacola la formazione dell'etere e produce invece, in diverse proporzioni secondo i casi, quella dell'idrocarburo della serie etilenica corrispondente all'alcool; quando il gruppo alcoolico ed il metine si trovano a distanza, allora possono formarsi anche gli idrocarburi della serie allenica, specialmente impiegando il solfato stannoso.

Da tutte le numerose esperienze, il prof. Oddo è condotto a rigettare il meccanismo dell'eterificazione dell'alcool per mezzo dell'acido solforico, stabilito dal Williamson e generalmente ammesso. Egli suppone invece che si formano prodotti di addizione, corrispondenti agli idrati, fra l'acido solforico e l'alcool, i quali per la loro poca stabilità si scindono per lo scaldamento a 140° dando origine alla formazione dell'etere. In quanto al meccanismo dell'azione dei sali egli suppone che si formino in un primo periodo gli alcoolati metallici e il derivato alcoolico alogenato; i quali reagendo poi fra loro, rigenerano il sale e producono l'etere: onde si spiega la sufficienza di piccole quantità del sale metallico per la trasformazione di quantità relativamente grande di alcool.

La Memoria del prof. Oddo è ricca di dati sperimentali, e le esperienze sono ben concepite e studiate; i risultati, ai quali egli perviene, hanno senza dubbio una notevole importanza, e però noi ne proponiamo senza esitanza la stampa negli Atti dell'Accademia, pur riservandoci ogni giudizio sulla parte teorica.

---



## Eterificazione per mezzo dei sali inorganici.

Memoria del prof. G. ODDO.

---

L'eterificazione di alcuni alcoli e specialmente dell'etilico per l'azione dei sali inorganici è stata diverse volte osservata, ma mai sottoposta ad uno studio metodico tale, da ricavarne metodi di preparazione e criteri d'indole generale.

Si potrebbe risalire sino a Basilio Valentino per annoverare le prime esperienze: egli, distillando il suo cloruro di antimonio con alcool, otteneva un liquido di odore particolare, che impiegava come farmaco.

Scheele <sup>(1)</sup> raggiunse il medesimo risultato col cloruro di bismuto. Fu però Defosse il primo a descrivere esattamente che nell'azione di un sale inorganico — il fluoruro di boro — sull'alcool etilico si forma etere. Per analogia fu studiato anche il comportamento del fluoruro di silicio; ma, quantunque a queste ricerche siano legati i nomi di Berzelius, Liebig, Wöhler <sup>(2)</sup> ed altri, i risultati ai quali si pervenne furono negativi.

Masson nel 1838 <sup>(3)</sup>, riscaldando un miscuglio di alcool etilico e cloruro di zinco a 130°, notò la formazione dell'etere assieme ad altri prodotti. Marchand <sup>(4)</sup> nello stesso anno, confermato questo lavoro, dimostrò che anche il cloruro stannoso eterifica l'alcool etilico e così pure, ma debolmente, il fluoruro di silicio, malgrado le asserzioni dei chimici predetti. Anch'egli però incorse in errore, negando tale proprietà ai cloruri stannico e ferrico; mentre poco più tardi Kuhlman <sup>(5)</sup> enunciò che quest'ultimo sale agisce sull'alcool in modo diverso, secondo le proporzioni nelle quali i due corpi si mescolano, formandosi in alcuni casi soltanto cloruro di etile ed in altri anche dell'etere etilico oltre l'acido cloridrico e perossido di ferro. Risultati negativi ottenne alla sua volta con i cloruri di arsenico e di alluminio.

Doebereiner <sup>(6)</sup> trovò che anche il cloruro ferroso anidro decompone l'alcool assoluto in etere ed acqua a temperatura poco elevata, e Berthelot <sup>(7)</sup> finalmente

<sup>(1)</sup> Memoires de Chimie. T. II, 112.

<sup>(2)</sup> Pogg. Ann. XXIV, 171.

<sup>(3)</sup> Compt. Rend. VI, 198; Berzelius Jahr. XIX (1839), 501.

<sup>(4)</sup> Journ. f. prakt. Ch. XIII, 482 e 499 e Berzelius Jahr. XIX, 511.

<sup>(5)</sup> Annal. Chemie Pharmacie, XXXIII, 97 e 192 e Berz. Jahr. 1841, 395.

<sup>(6)</sup> Gmelin, Handbuch der Chemie, IV, 590.

<sup>(7)</sup> Annal. Chimie Physique, XXXVIII, 60.

che col cloruro di calcio ciò avviene soltanto a 300°, e col cloruro di stronzio a 360°.

Si svolge in seguito nella letteratura il periodo classico della discussione tra Mitscherlich, Berzelius, Rose, Liebig, Graham ed altri minori sul meccanismo della eterificazione e la formula di costituzione dell'etere, periodo che, possiamo dire, finisce nel 1852 con i celebri lavori di Williamson. Sebbene sia stato preso allora in esame principalmente il processo per mezzo dell'acido solforico, vedremo che qualcuno si occupò anche dell'azione dei sali sull'alcool etilico; ma nessun fatto nuovo fu raccolto, finchè un'osservazione accidentale del 1854 <sup>(1)</sup> sulla formazione di etere etilico nell'azione dell'ioduro di mercurio sull'alcool a 240°, non indusse Reynoso ad intraprendere un esteso lavoro, che possiamo dire veramente sistematico, sull'azione degli acidi cloridrico, bromidrico, iodidrico, solforico e di molti sali sull'alcool etilico, che pubblicò nel 1856 <sup>(2)</sup>. In esso riuscì a dimostrare che alla temperatura di 240° in tubi chiusi e con riscaldamento prolungato per 7-8 ore gli acidi predetti, anche se adoperati in piccola quantità, e i cloruri di manganese, cobalto, nickel, cadmio, ferro (ossidulo), stagno, rame (al minimo), mercurio (al massimo), i cloridrati di morfina e di cinconina, il bromuro e l'ioduro di cadmio, il bromuro di mercurio e inoltre i solfati di magnesio, manganese, ferro, zinco, cadmio, cobalto, uranio, nickel, rame, alluminio e i solfati doppi di alluminio e potassio o ammonio, ferro o cromo e potassio hanno la proprietà di eterificare l'alcool etilico.

Malgrado però queste ricerche lo studio dell'eterificazione degli alcoli per l'azione dei sali venne di nuovo abbandonato e potremmo dire quasi del tutto; evidentemente sia a causa delle grandi difficoltà che si dovevano superare per ottenere dei tubi resistenti alle pressioni elevate che si raggiungono a 240°, sia per lo scarso rendimento; mentre al contrario eliminata, come vedremo, ogni indagine a scopo teorico, la preparazione degli eteri per i primi termini della serie sino al propilico riusciva molto facilmente e con metodo continuo per mezzo dell'acido solforico; e per gli altri la reazione di Williamson <sup>(3)</sup> dell'azione dell'ioduro dell'alchile sugli alcoli alcalini si prestava a fornire, e senza grandi disagi, qualunque termine, compresi gli eteri misti. Con quest'ultimo metodo da Dobriner <sup>(4)</sup> e da qualche altro vennero preparati molti eteri della serie grassa, oggi conosciuti, quantunque spesso con rendimenti scarsi; e il lavoro di Reynoso non si trova del tutto o solo fuggacemente ed erroneamente accennato anche nei trattati più voluminosi, come quello di Beilstein <sup>(5)</sup>.

Nella serie aromatica pochissimi eteri sono stati descritti, manca perciò nei trattati un capitolo speciale su questa classe di corpi. Il primo termine, l'etere benzilico, fu ottenuto da Cannizzaro <sup>(6)</sup> riscaldando l'alcool benzilico con anidride borica. Egli dimostrò che avvengono due azioni successive: tra 100-120° si forma etere, e

<sup>(1)</sup> Ann. Chimie Physique, 1855, 475; Berzelius, Jahr. 1854, 559.

<sup>(2)</sup> " " " 1856, 385; " " 1856, 564.

<sup>(3)</sup> Journ. prakt. Chemie, LII (1851), 356 e LV (1852), 257.

<sup>(4)</sup> Liebig's Annalen, CCXLIII, 1.

<sup>(5)</sup> Vol. I, 293 (III Aufl.).

<sup>(6)</sup> Liebig's Annalen, XCII, 115.

a temperatura superiore una sostanza resinosa, alla quale attribuì allora la formola  $C_{28}H_{18}$ . Osservò che anche l'anidride fosforica sembra si comporti ugualmente; però, impiegando questa sostanza, o agitando l'alcool benzilico con acido solforico ordinario, o riscaldandolo con cloruro di zinco, riuscì ad isolare soltanto l'idrocarburo resinoso.

Un'osservazione molto interessante si deve a Fileti <sup>(1)</sup>: preparando l'alcool cuminico per l'azione della potassa alcoolica sull'aldeide corrispondente spesso, invece del prodotto cercato, ottenne l'etere cuminico; ed indagando la causa di questo fatto, fu condotto a concludere <sup>(2)</sup> che l'etere « si forma quando si tenta di distillare l'alcool cuminico in presenza di quantità anche piccolissime di sostanze minerali estranee ».

Quali possano essere queste sostanze minerali egli non dice. Vedremo però come questa asserzione, in gran parte esatta, ricavata da esperienze eseguite soltanto con tracce di acido solforico o di cloruro di zinco, non sia così assoluta, come potrebbe sembrare e debba subire delle interessanti restrizioni. Osservazioni simili a quelle di Fileti furono pubblicate da Errera <sup>(3)</sup> con gli alcoli parabromo- e paraclorobenzilico; ma anch'egli si limitò a studiare l'azione dell'acido solforico, dell'anidride borica e del cloruro di zinco.

Si trovano inoltre nella letteratura parecchi accenni su alcoli che si mostrano molto sensibili rispetto alle sostanze inorganiche, come il furfurilico <sup>(4)</sup>, senza nulla di preciso.

Come si vede, da quanto ho esposto sommariamente, le nozioni che si hanno sull'azione dei sali metallici sugli alcoli sono molto limitate e non connesse; e a ciò si deve se non sono state tenute finora quasi in nessuna considerazione.

Anch'io fui condotto incidentalmente a questo studio: volendo ottenere dell'alcool benzilico anidro, vi aggiunsi un po' di solfato di rame disidratato, che aveva a disposizione, e lo distillai su di esso: osservai che incominciò subito un'abbondante separazione di acqua e, quando questa cessò di passare, la temperatura salì rapidamente sino a 270°; la porzione principale distillò tra 290-300° ed era etere benzilico.

Studiando le condizioni nelle quali esso si era formato, estendendo lo studio ad altri sali inorganici ed altri alcoli e coordinando tutte quelle notizie disperate, che finora si avevano, sono riuscito a generalizzare una serie di fatti con leggi quasi costanti, che mi hanno anche condotto a studiare di nuovo la quistione su i vari meccanismi, per mezzo dei quali si possa compire l'eterificazione.

Le mie esperienze furono continuate anzitutto sugli alcoli benzilico e cuminico; compiuta questa parte, pensai di estendere il lavoro agli alcoli della serie grassa. Conobbi allora le ricerche di Reynoso sull'alcool etilico. Però mentre egli si era limitato soltanto a questo alcool e, operando alla temperatura troppo elevata di 240°, non aveva potuto bene apprezzare le grandi differenze esistenti nell'azione dei diversi sali, io estesi lo studio a tutti gli alcoli alifatici che potei procurarmi; e per la temperatura rimasi attorno al limite assegnatomi dal punto d'ebollizione

<sup>(1)</sup> Gazzetta chimica italiana, XIV, 496.

<sup>(2)</sup> Gazzetta chimica italiana, XIV, 497.

<sup>(3)</sup> Gazzetta chimica italiana, XVIII, 240, 242.

<sup>(4)</sup> Liebig's Annalen, CCLXXII, 298.

dell'alcool benzilico, cioè 200°, per potere ottenere fatti paragonabili. E il lavoro così sistematicamente compiuto fu ricco di risultati.

Nel descrivere ora le mie esperienze seguirò invece l'ordine logico, parlando prima dell'eterificazione degli alcoli della serie grassa e poi di quelli della serie aromatica.

**Serie grassa.** — Tutti gli alcoli saturi primari di questa serie vengono eterificati da alcuni sali inorganici dei metalli pesanti, se si riscaldano in presenza di essi, talvolta anche di piccola quantità, a 200°.

Gli alcoli da me studiati sono il metilico, l'etilico, il propilico, il butilico normale, l'isobutilico, l'isomilico, l'epilico e l'ottilico normali e il cetilico.

Per i primi sei, nei quali ottenni l'eterificazione soltanto in tubi chiusi, impiegai il solfato di rame, il solfato stannoso, il cloruro ferrico e il cloruro di zinco, sali dei quali aveva dimostrato la grande energia d'azione nello studio degli alcoli della serie aromatica; sugli altri tre, nei quali l'eterificazione si compie a pressione ordinaria, feci agire anche altri sali, che credetti più opportuni a completare il parallelismo col comportamento degli alcoli benzilico e cuminico; ma ritenni superfluo cimentarne molti, come avevo fatto nella serie aromatica, riuscendo facile, in seguito a questo studio, prevedere per i singoli termini alifatici l'azione dei sali, che non aveva adoperato.

Per l'alcool metilico, poichè i tubi esplodevano a 200°, ho limitato il riscaldamento a 170°, e per l'etilico a 180°. La quantità di sale variava dal 10 al 100 %.

Un risultato che non era d'attendersi, rispetto specialmente al comportamento di altri sali, ricavai col cloruro di zinco: è convinzione generale sia un energico disidratante: ebbene nessuno degli alcoli cimentati, eccettuato per piccolissima parte il cetilico, viene da esso modificato con concentrazioni del 10 % e anche più, e per un riscaldamento a 200° di 24 ore. Quando ci avviciniamo al rapporto di 100 %, la temperatura di 200° è troppo elevata, perchè si ottengono soltanto idrocarburi non saturi o i loro polimeri, e l'eterificazione si osserva, come aveva trovato Masson per l'alcool etilico, a temperature inferiori.

Il solfato di rame, specialmente se anidro, eterifica tutti gli alcoli; ma al 10 % molto lentamente; più rapidamente, e per alcuni termini con buon rendimento, al 100 %.

Il solfato stannoso e il cloruro ferrico anche al 10 % eterificano molto rapidamente tutti gli alcoli, eccettuato l'isobutilico col quale danno l'idrocarburo non saturo.

Dallo studio comparativo un primo fatto interessante emana con evidenza, che possiamo enunciare nel seguente modo « *La sensibilità degli alcoli a lasciarsi eterificare aumenta col crescere della loro grandezza molecolare* ».

Ciò risulta dal rendimento in etere dei diversi alcoli, impiegando il medesimo sale e dal fatto che vi hanno dei sali i quali non eterificano alcuni alcoli, bensì gli omologhi superiori nelle medesime condizioni di massa e di temperatura. Difatti l'alcool metilico passa inalterato per tubi ripieni di solfato di rame anidro e riscaldati a 205° e anche a 240°; invece l'etilico dà piccole quantità di etere, oltre che di etilene. A 200° in tubi chiusi e con un riscaldamento prolungato per 48 ore col solfato di rame anidro, e 24 ore col solfato stannoso o il cloruro fer-

rico, il rendimento in etere va successivamente aumentando dall'alcool propilico all'isoamilico dal 30-40 % sino all'eterificazione completa.

Per questo fatto era da prevedere che impiegando alcoli superiori, i cui punti d'ebollizione si avvicinassero ai 200°, l'eterificazione si potesse compire anche a pressione ordinaria e con una certa rapidità. L'esperienza confermò pienamente la mia previsione: facendo bollire a ricadere alla pressione atmosferica gli alcoli etilico normale (p. e. 175°,8) e ottilico normale (p. e. 195°,5) per circa due ore con un decimo del loro peso di cloruro ferrico o solfato stannoso, riuscii a trasformarli quasi completamente negli eteri. Avvenne ciò pure, ma con minore rendimento, impiegando il solfato di rame anidro; mentre invece il cloruro stannoso e il solfato ferroso ammonico non eterificano l'alcool etilico, si bene ma lentamente l'ottilico; e i cloruri di magnesio o di alluminio e i solfati di nickel o di zinco non eterificano nemmeno l'alcool ottilico. Nè è da attribuire questa diversità di comportamento alla piccola differenza nel punto d'ebollizione dei due alcoli; per dimostrare ciò, io ho eseguito esperienze inverse: ho riscaldato alcool etilico in tubi chiusi con cloruro stannoso o con solfato ferroso ammonico a 196° per quattro ore ed ho riottenuto tutto l'alcool inalterato; mentre viceversa, riscaldando l'alcool ottilico semplicemente sino a 176° a bagno d'olio con i medesimi due sali avvenne sempre l'eterificazione, sebbene parziale.

L'alcool cetilico o essadecilico non sfugge a questa legge: anch'esso si eterifica per l'azione dei sali inorganici. Paragonandone il comportamento con l'ottilico, troviamo che si mostra più sensibile: difatti col solfato stannoso o il cloruro ferrico avviene il fenomeno anche a 100° e in breve tempo, mentre per l'alcool ottilico s'impiegano delle ore.

Se però si considera che la sua molecola contiene un numero di atomi di carbonio doppio di quello dell'ottilico, si trova la differenza non così notevole, come si sarebbe potuto ritenere a priori. Ciò risulta evidente dallo studio dell'azione dei cloruri di magnesio, alluminio, zinco, stagno (al minimo) e dei solfati di zinco, ferroso-ammonico e nickel, il cui comportamento differisce di poco o affatto da quello che spiegano sull'alcool ottilico.

È da ritenersi quindi che la grandezza molecolare nell'aumentare la sensibilità degli alcoli rispetto ai sali non agisca soltanto per numero grezzo di atomi di carbonio, bensì per delle condizioni steriche speciali, che si vanno determinando nelle molecole col crescere del loro numero. Ciò risulterà evidente dal confronto con gli alcoli della serie aromatica. In relazione intima con questo sta il seguente altro fatto:

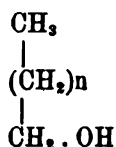
*« L'andamento della reazione è influenzato dalla presenza di catene collaterali vicine all'ossidrilico alcoolico ».*

Tale influenza emana dal comportamento dell'alcool isobutilico e un po' anche dell'isoamilico. Difatti, come ho avuto occasione di accennare, il primo di questi alcoli, trattato a 200° con solfato di rame anidro, dà al solito l'etere isobutilico, assieme a piccola quantità d'isobutene; invece con cloruro ferrico o solfato stannoso nel rapporto 10:1 fornisce esclusivamente diisobutene e nessuna traccia di etere.

A che cosa è da attribuire quest'apparente irregolarità? Io credo mi appresti il modo per interpretarla lo studio contemporaneamente eseguito sugli alcoli secon-

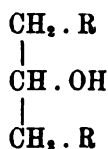
dari <sup>(1)</sup>, i quali tutti per l'azione dei sali inorganici danno esclusivamente e con una certa facilità l'idrocarburo non saturo corrispondente.

Se consideriamo le molecole degli alcoli primari normali:



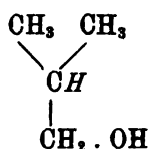
in esse l'ossidrile terminale è libero di muoversi, influenzato soltanto dalla lunghezza maggiore o minore della catena e dalla posizione sterica reciproca che quei diversi atomi, liberi anch'essi di ruotare, possono assumere.

Negli alcoli secondari invece, di cui mi limito a rappresentare il tipo più semplice:



le due catene carbonatè collaterali rendono meno liberi i movimenti dell'ossidrile, o, ciò che è lo stesso, gli comunicano una tensione maggiore che negli alcoli primari ad uscire da quell'aggruppamento atomico. Non appena quindi si rompe con un mezzo un po' brusco l'equilibrio di quella molecola, esso sfugge per intero, trascinandosi un altro atomo d'idrogeno.

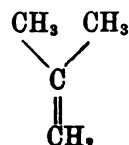
Lo stesso fenomeno si ripete, a mio credere, nell'alcol isobutilico:



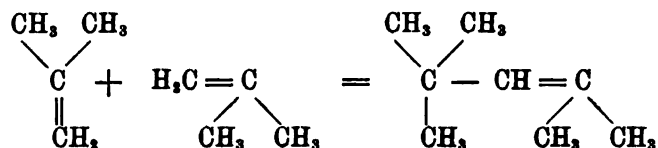
In esso l'ossidrile terminale per la ragione esposta subisce poco l'influenza dell'isopropile, che però è superiore sempre di quella del propile. Ma quest'influenza viene esercitata pure e notevolmente sull'atomo d'idrogeno metinico vicino dalle tre catene carbonatè attaccate all'atomo di carbonio al quale è legato, e che ho voluto segnare in corsivo: esiste dunque anche in questo atomo una certa tensione ad uscire da quella posizione; ciò che avviene quando si rompe l'equilibrio della molecola; e l'ossidrile,

<sup>(1)</sup> Questo lavoro verrà pubblicato in una prossima Memoria. Alcuni risultati, assieme ad una parte di queste ricerche allora incomplete sugli alcoli primari, furono da me comunicate nel luglio scorso al congresso di chimica pura, riunitosi a Parigi.

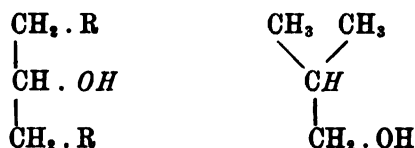
il quale fra tutte le altre parti ne ha la maggiore tendenza, viene trascinato, per formare acqua, in modo quasi reciproco al caso precedente. Si forma isobutene:



il quale per l'azione dei medesimi sali si condensa in diisobutene:

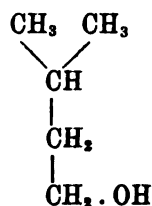


Quindi le due formule:

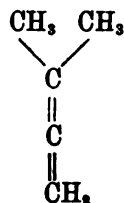


pur essendo strutturisticamente molto diverse, stericamente, per ragioni d'equilibrio, sono presso a poco equipollenti e si comportano quasi allo stesso modo rispetto ai sali.

Un' interessante conferma di tutta questa interpretazione ho ricavato dallo studio dell'alcool isoamilico:

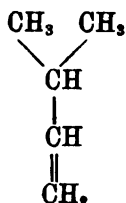


Quivi l'ossidrile è poco influenzato dall'isobutile, ed evidentemente meno che l'alcool isobutilico dall'isopropile; e inoltre l'idrogeno metinico è situato alla distanza 1:3; trova pertanto spiegazione il fatto che nell'azione di tutti i sali il fenomeno principale che si svolge è l'eterificazione. Ma impiegando il solfato stannoso sono riuscito a constatare anche la formazione di piccolissima quantità di dimetilallene:



Come e perchè esso si è prodotto?

Il ragionamento che ho esposto ci permette, io credo, di darne l'interpretazione completa: nella prima fase della reazione per l'influenza, per quanto piccola, dell'isobutile, oltre all'etere, si forma pure, in piccolissima misura, isoamilene:



Ma, trovandosi in questa molecola due idrogeni metinici vicini, per la loro tensione ad uscirne, riducono facilmente il solfato stannoso, in condizioni nelle quali altri corpi, che non li contengono, non lo modificano affatto e si ottiene perciò come prodotto ultimo il dimetilallene e non l'isoamilene originario o, per ossidazione, l'isopropilacetilene.

Altri casi non ho potuto studiare finora <sup>(1)</sup>, perchè gli omologhi superiori conosciuti del tipo degli alcoli isobutilico e isoamilico non si trovano in commercio e la loro preparazione richiede dei mezzi, che non mi consente il laboratorio da me diretto. In questo indirizzo però anche per altre sostanze si presenta un campo esteso di ricerche, promettenti risultati di non poco interesse; ritornerò ad occuparmene con lavori speciali <sup>(2)</sup>.

**Serie aromatica.** — Essendo stati, come ho detto, i primi alcoli che sottoposi allo studio, ho eseguito su di essi ricerche numerose e metodiche sull'azione dei diversi sali.

Descriverò per ora soltanto il comportamento degli alcoli benzilico e cuminico, che ho potuto avere da Kahlbaum ed ho preparato in parte in laboratorio.

L'esperienze furono eseguite a ricadere a pressione ordinaria (temp. rispettivamente 207°, 242°) e per il cuminico inoltre ho riscaldato a bagno d'olio a 200°. La durata della reazione, secondo i sali impiegati, variò da pochi minuti a parecchie ore.

I fatti osservati sono i seguenti:

Tutti gli ossidi e gl'idrati inorganici con carattere basico ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ) anche per prolungata ebollizione con i due alcoli predetti non li eterificano.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e  $\text{As}_2\text{O}_3$  li eterificano lentamente, riducendosi in parte; mentre al contrario  $\text{P}_2\text{O}_5$  li eterifica molto rapidamente, pure adoperandone tracce.

<sup>(1)</sup> Nel vol. I del Beilstein, pag. 109, III° Aufl. è detto: « Primäre Alkoholen von der Form.  $\text{R}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  oder  $\text{R}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  sowie Haloïdestere  $\text{R}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{I}$  und  $\text{R}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{I}$  spalten viel leichter Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n \text{H}_{2n}$  als Alkohole  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  oder Haloïdderivate  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{I}$  — E. Sokolow, 19, 204 ». Però nè nei Berichte, nè nel Bulletin, i due giornali con riassunti che possiedo in laboratorio, sono riuscito a trovare alcun cenno di questa Memoria, mentre se ne trovano anteriori e posteriori del medesimo chimico. Sarebbe stato interessante potere vedere i casi studiati e le condizioni nelle quali si è messo lo sperimentatore, come anche per quali trasposizioni da corpi del tipo  $\text{R}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  o  $\text{R}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{I}$  si arrivi a idrocarburi  $\text{C}_n \text{H}_{2n}$ .

<sup>(2)</sup> Tutto m'induce a ritenere che anche nell'idrogeno imidico, specialmente in quello con l'azoto legato a due catene carboniche o ad una catena carbonica ed un altro atomo di azoto, esista la medesima tensione. Cercherò di dimostrarla con apposite ricerche, che spero poter intraprendere quanto prima.



Tra i cloruri riescono del tutto inattivi quelli dei metalli alcalini e alcalino terrosi; il cloruro di nikel tende a provocare condensazioni più complesse dell'eterificazione; il cloruro d'argento lascia inalterato l'alcool benzilico ed eterifica bene il cuminico; il cloruro magnesiacco è il termine che eterifica più lentamente; eterificano bene, ma non molto rapidamente, i cloruri di cadmio, mercurioso e mercurico, di cobalto e inoltre il cloruro di iodio; più celermente i cloruri di rame, alluminio, antimonio e il protocloruro di solfo; e molto celermente i cloruri di zinco, stannoso, stannico e ferrico.

L'eterificazione avviene, ma molto lentamente, sia con l'alcool benzilico che col cuminico, impiegando acido cloridrico soltanto o cloruro di benzile.

L'acido solforico puro, al contrario, anche se diluito e in piccolissima quantità, eterifica molto rapidamente i due alcoli; mentre tra i solfati riescono del tutto inattivi, anche se anidri, quelli dei metalli alcalini e alcalino terrosi; il solfato di magnesio lascia inalterato l'alcool benzilico ed eterifica lentamente il cuminico; lo stesso avviene col solfato di manganese, il quale provoca inoltre delle condensazioni più complesse. Agiscono lentamente, eterificando, i solfati di zinco, cadmio, cobalto, nikel e ferroso e i solfati doppi di manganese e ammonio, ferroso e ammonico, alluminio potassico, cromico potassico; rapidamente il solfato di rame e di alluminio, e molto rapidamente il solfato stannoso.

Tra gli altri sali ho osservato che l'ioduro di zinco agisce in tutte le condizioni come il cloruro di nikel, provocando delle condensazioni complesse; il bromuro piomboso è inattivo, il nitrato di nikel ossida, e sono inattivi il fosfato bisodico e i carbonati anche dei metalli pesanti.

L'alcool cuminico, come si sarà osservato da quanto ho esposto, è più sensibile all'azione dei sali del benzilico: persiste quindi costante la legge dell'aumento della sensibilità col crescere della grandezza molecolare.

Gli alcoli della serie aromatica, in confronto con quelli della serie grassa contenenti il medesimo numero di atomi di carbonio, riescono molto più sensibili all'azione dei sali; difatti con quelli attivi come il cloruro ferrico e il solfato stannoso affinché si compia la reazione per l'alcool eptilico normale e anche con l'ottilico, si richiedono delle ore e una certa quantità di reattivo, mentre anche con l'alcool benzilico l'eterificazione avviene in pochi istanti e con tracce di sale; e inoltre i cloruri di zinco, magnesio, il solfato di zinco, ecc., non eterificano gli alcoli eptilico e ottilico, mentre eterificano bene il benzilico. Lo stesso è da ripetere per l'alcool cetilico.

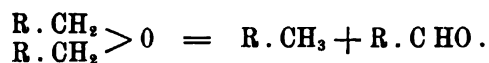
Coordinando questi numerosi fatti raccolti, ai due enunciati precedenti sul modo come varia la sensibilità, che vengono confermati, ne possiamo aggiungere un terzo sul comportamento dei sali:

*« Sono adatti a provocare l'eterificazione degli alcoli primari saturi i sali dei metalli pesanti, oltre quelli di magnesio, con radicale acido energico e più specialmente quelli che hanno la tendenza a fornire sali basici. Riescono invece del tutto inattivi alla temperatura media di 200° tutti i sali neutri dei metalli alcalini e alcalino terrosi, anche se anidri, oltre gli ossidi, gl'idrati basici, e i carbonati ».*

---

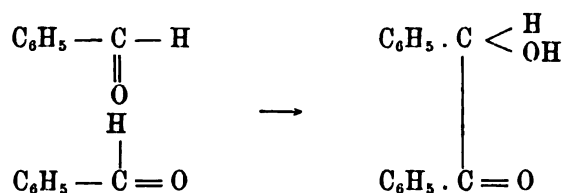
Prima di venire alla discussione sul meccanismo d'azione dei sali, darò qualche notizia sugli eteri studiati.

È noto, per i lavori citati di Cannizzaro, Fileti, Errera ed altri, che gli eteri della serie aromatica hanno tendenza a scindersi per azione del calore in aldeide e idrocarburo:



Io ho osservato che questa decomposizione avviene più facilmente in presenza di sodio; però mentre l'idrocarburo resta inalterato, l'aldeide subisce altri processi. E così, con l'alcool benzilico si ottiene toluene, benzoina  $C_6H_5 \cdot CH \cdot OH \cdot CO \cdot C_6H_5$  e poco acido benzoico.

La benzoina si forma evidentemente per condensazione dell'aldeide benzoica, prodottasi nella prima fase della reazione, come avviene per l'azione del cianuro di potassio:



e l'acido benzoico per ossidazione dell'aldeide, quantunque io abbia fatto compiere la reazione in corrente d'idrogeno.

Similmente basta riscaldare un poco l'etere cuminico con sodio anche in tubo da saggio per scinderlo.

Nella serie grassa è stata osservata tale decomposizione in alcuni eteri alogenati, cioè nell'etere etilico perclorurato  $(C_2Cl_5)_2O$  che, secondo Malaguti<sup>(1)</sup>, per distillazione si scinde in essacloroetano  $(C_2Cl_5)_2$  e aldeide perclorurata  $(C_2Cl_5 \cdot COCl)$ ; e pare avvenga anche nell'etere metilico perclorurato  $(C_2Cl_5)_2O$ , poichè Regnault<sup>(2)</sup> ne trovò la densità di vapore metà del calcolato.

Molto elegante è quella che ho osservato io con l'etere cetilico: se si tenta di distillarlo, regolando la temperatura si può raccogliere gran parte del prodotto quasi a punto d'ebollizione costante di 270°; però esso non è più l'etere, ma un miscuglio di cetane o essadecane e aldeide cetilica. Anche questo processo viene reso più facile per l'azione del sodio.

Invece gli alti eteri alifatici, che ho studiato, si possono distillare a pressione ordinaria senza alcun'alterazione, e soltanto gli eteri etilico ed ottilico, se si fanno ricadere sul sodio in corrente d'idrogeno, danno tracce d'idrocarburo e di aldeide, per la nota scissione che incomincia; ma la maggior parte del prodotto rimane inalterato.

<sup>(1)</sup> Ann. Chimie Physique [8] XVI, 4.

<sup>(2)</sup> Ann. Chimie Physique [2] LXXI, 403.

I termini inferiori sino all'isoamilico si possono far ricadere sul sodio, specialmente se in corrente d'idrogeno, e restano inalterati.

Concludendo: col crescere della grandezza molecolare e della complessità sterica della formola mentre aumenta la sensibilità degli alcoli nel dare etere, diminuisce la stabilità degli eteri medesimi.

Per altre notizie che ho ricavato sui singoli termini si vegga nella parte sperimentale.

#### Meccanismo d'azione nei vari processi d'eterificazione.

Ciò che esiste nella letteratura su quest'argomento risale a circa cinquant'anni addietro: fu ricca d'ipotesi allora la disputa, ma non è opportuno esumarle tutte ed entrare in molti dettagli storici e critici oggi in cui alcune di esse si mostrano prive di fondamento. Ne accennerò le principali e ricercheremo se ve ne siano sufficienti ad interpretare il nuovo contributo di fatti.

Fourcroy e Vauquelin<sup>(1)</sup> furono i primi ad enunciarne una nel 1797, quando ancora non era conosciuta esattamente nemmeno la composizione dell'etere. Avendo osservato che l'acido solforico, per la grande avidità che ha per l'acqua, ne toglie gli elementi a diverse sostanze animali e vegetali, intuirono per analogia nell'eterificazione debba avvenire il medesimo fenomeno.

I lavori analitici di Th. De Saussure<sup>(2)</sup> del 1814 con metodo ponderale e di Gay-Lussac del 1815<sup>(3)</sup> con quello volumetrico, avendo fissato definitivamente la composizione dell'alcool e dell'etere, diedero valore a quest'ipotesi, fino allora arbitraria.

Dabit nel 1803<sup>(4)</sup> scoperse l'acido solfovinico, ma lo descrisse come un grado particolare di ossidazione dello zolfo, compreso tra l'acido solforoso e il solforico, e soltanto quando le ricerche di Dumas e Boullay<sup>(5)</sup>, Serullas<sup>(6)</sup>, Hennel<sup>(7)</sup>, Magnus<sup>(8)</sup> ed altri ne svelarono la costituzione e il modo di formazione, sorsero nuove ipotesi, le quali si basarono sulle proprietà diverse che si attribuivano a questo acido o si mettevano in maggior rilievo.

Ritennero alcuni che l'acido medesimo, decomponendosi per l'azione del calore, fornisse etere: e tra costoro troviamo Liebig<sup>(9)</sup>, il quale disse che è stabile fino a 127°, e a partire da questo punto, e soprattutto a 140°, si decompone dando etere.

Purtroppo però quest'asserzione non è la descrizione di un fatto, ma è anch'essa un'ipotesi; poichè non è fondata su esperienze eseguite sull'acido libero, sì bene su

(1) Ann. Chimie Physique, I serie, XXIII, 186.

(2) Ann. Chimie Physique, I serie, LXXXIX, 273.

(3) Ann. Chimie Physique, I serie, XCV, 311.

(4) Ann. Chimie Physique, I serie, XLIII, 101.

(5) Ann. Chimie Physique, II serie, XXXVI, 294.

(6) Ann. Chimie Physique, II serie, XXXIX, 252.

(7) Ann. Chimie Physique, II serie, XLII, 77.

(8) Ann. Chimie Physique, II serie, LII, 139.

(9) Ann. Chimie Physique, II serie, LV, 147.

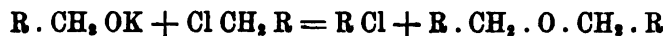
miscugli diversi di alcool e di acido solforico, il cui comportamento si prestava ad interpretazioni molteplici. E quantunque, come vedremo tra poco, meriti di essere ripresa in grande considerazione, per più di mezzo secolo è stata dimenticata.

È insostenibile invece l'ipotesi di Rose<sup>(1)</sup> che la decomposizione dell'acido solfovinico con formazione di etere avvenga per azione dell'acqua.

Mitscherlich, Berzelius e anche Graham attribuirono l'eterificazione alla forza catalitica o di contatto dell'acido solforico, lasciando così inalterata l'incognita sotto un nome diverso.

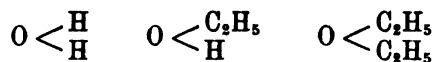
A queste discrepanze d'interpretazioni di processo se ne aggiungevano ancora altre più gravi sulla costituzione dell'alcool e dell'etere: per alcuni l'alcool era  $C_2H_6O$  e risultava dall'unione del gaz olefico con una molecola di acqua, e l'etere per addizione di un'altra molecola di gaz olefico; secondo altri invece l'etere era l'ossido di un idrocarburo speciale  $C_4H_{10}$  e l'alcool l'ossido di un altro idrocarburo  $C_2H_6$ . Il primo concetto era sostenuto principalmente da Dumas e dalla sua scuola e il secondo da Berzelius.

Ma nel 1851 venne a Williamson<sup>(2)</sup> l'idea di tentare di preparare nuovi eteri, introducendo al posto dell'idrogeno, spostabile nell'alcool per mezzo dei metalli alcalini, il radicale di un idrocarburo; ed a questo scopo preparò l'alcoolato potassico e vi fece agire il cloruro o l'ioduro dell'idrocarburo che voleva introdurre. Avvenne difatti la nota reazione:



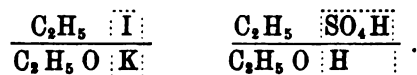
e riuscì ad ottenere non solo l'etere dietilico, ma gli eteri misti amilettilico e metilettilico.

Questa interessante scoperta valse a fissare definitivamente le formole dell'alcool e dell'etere, che, riferite a quelle dell'acqua:



diedero, com'è noto, un grande impulso alla teoria dei tipi.

Ma Williamson non si arrestò a questo fatto; alla stregua di esso volle dare una nuova interpretazione al meccanismo d'azione dell'acido etilsolforico nel processo di eterificazione e ammise che, come i ioduri e i cloruri degli alchili sugli alcoolati, quest'acido, formatosi nella prima fase della reazione, agisca su un'altra molecola d'alcool, dando etere e rigenerando acido solforico, il quale continua il processo:



(1) Berzelius *Jarhrb.* 1840, 487.

(2) *Journ. prakt. Chemie*, 52, 336 e 55 (1852), 251.

Ipotesi, come si vede, anche questa, fondata non su esperienze dirette, ma su analogie, che in chimica non sono mai complete e assolute. Essa però, intimamente legata a tutto quell'interessante contributo arrecato all'edificio chimico dal suo autore, è stata accettata sino ai nostri giorni quasi senz'altra discussione.

Dell'azione dei sali sull'alcool etilico durante questa grande disputa poco invero si occuparono, e qualche idea emessa fu subordinata alle varie sue fasi. Marchand<sup>(1)</sup> ritenne che anche i sali agissero perchè avidi di acqua; Mitscherlich<sup>(2)</sup> fondamentalmente svolse il medesimo concetto in mezzo alle ipotesi tortuose sull'azione di contatto; Berzelius<sup>(3)</sup> ammise che nell'azione del cloruro di zinco sull'alcool si formasse cloruro di zinco basico e si sviluppasse acido cloridrico libero, il quale, esercitando un'azione catalitica sull'alcool, lo trasformava in etere; Gerhardt<sup>(4)</sup> attribuì la formazione di etere alla decomposizione che subiscono i composti dell'alcool con i sali per l'azione del calore; e finalmente Reynoso, il cui lavoro, come ho detto, comparve cinque anni dopo la teoria di Williamson, si lasciò trascinare dall'idea di questo chimico; quantunque abbia fatto osservare che le differenti ipotesi sui fenomeni dell'eterificazione non rappresentavano in generale che un lato della questione; poichè il numero dei fatti conosciuti non permetteva di formulare una teoria atta a render conto di ogni fenomeno. Egli ammise infatti che nell'azione dei cloruri o solfati metallici sull'alcool etilico si formassero in piccola quantità acido cloridrico o acido solforico liberi e da questi il cloruro e il solfato acido di etile, i quali, agendo su un'altra molecola di alcool, fornivano etere e gli acidi liberi, che continuavano la loro azione sull'alcool. Ma non riuscì a dimostrare la formazione nè degli acidi liberi, nè degli esteri intermediari della reazione. Vedremo come questa ipotesi per alcuni alcoli sia insufficiente, per altri, meno sensibili, del tutto erronea.

Dirò finalmente che ai nostri giorni Nef<sup>(5)</sup>, volendo interpretare la formazione degli eteri nell'azione della potassa alcoolica sugli alchili iodurati o su altri eteri, ha ammesso che in una prima fase delle reazioni si formasse un composto etilidenico:



il quale, addizionando una molecola di alcool, si trasforma in etere. Se si volesse estendere questo concetto all'azione dei sali sugli alcoli, incorreremmo nella vecchia ipotesi di Fourcroy e Vauquelin, con nuovi dettagli; poichè dovremmo ammettere che il processo di eterificazione consista in una diretta disidratazione degli alcoli medesimi. Ma ciò è contrario al risultato delle mie esperienze: ho detto difatti che anche gli alcoli più sensibili, come il cuminico, restano inalterati se si fanno bollire a lungo con agenti disidratanti energici come  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $Na_2SO_4$  anidro,  $CaCl_2$  fuso; mentre si eterificano per tracce di altri sali, contenenti pure acqua di cristallizzazione.

(1) Loc. cit.

(2) Loc. cit.

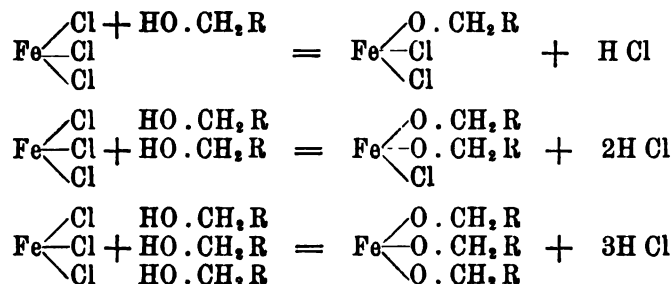
(3) *Traité de Chimie*, VI, 556.

(4) *Traité de Chimie*, II, 273; *Revue scientifique*, XIX, 304.

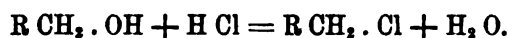
(5) *Liebig's. Ann. Chem.*, 309, 126.

Nell'esporre le mie idee sui vari meccanismi d'eterificazione tratterò separatamente l'azione dei sali e quella degli acidi.

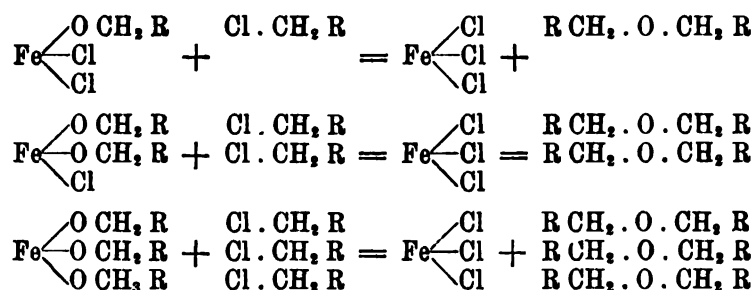
A. *Azione dei sali.* — Consideriamo anzitutto a priori che cosa possa avvenire quando un cloruro, per esempio, il ferrico, agisce su un alcool: l'idrogeno dell'ossidrile alcoolico viene sostituito dal metallo con formazione di tre alcoolati diversi, secondo le equazioni:



e l'acido cloridrico in parte si sviluppa, se le condizioni sono opportune, ma in parte reagisce su altre molecole di alcool, trasformandole nel cloruro dell'alchile corrispondente:



Dopo queste due fasi si è eliminata già acqua e restano in presenza il cloruro con gli alcoolati, i quali compiono i seguenti doppi scambi:



e mentre si forma l'etere, si ricompone il sale il quale, a differenza dei cloruri alcalini che si ottengono col metodo di Williamson, ricomincia il ciclo delle reazioni. Perciò ne bastano piccole quantità per provocare l'eterificazione completa. Per dimostrare sperimentalmente quest'interpretazione, è necessario isolare i prodotti intermediari: acido cloridrico, cloruri degli alchili ed alcoolati.

Ebbene, in tutte le reazioni nelle quali per l'azione di un cloruro metallico su un alcool ottenni l'eterificazione, ho constatato lo sviluppo di acido cloridrico: basta riscaldare, per esempio, alcool cetilico con cloruro ferrico, perchè al disopra di 100°, e anche prima, se ne vedano veri torrenti. Similmente riuscii sempre ad isolare e a ben caratterizzare i cloruri degli alchili, corpi, come è noto, molto stabili. In quanto agli alcoolati è oltremodo difficile il compito d'isolarli. Difatti, come quelli dei me-

talli alcalini, vengono decomposti rapidamente per il contatto con l'acqua e l'acido, che si trovano in loro presenza, e non si ottiene mai un termine unico, bensì un miscuglio del quale sono poi parte principale l'alcool usato, l'etere formatosi e il sale, tutti o quasi solubili nei medesimi solventi.

A causa di tali difficoltà nella letteratura se ne riscontrano soltanto alcuni di alluminio  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , che Gladstone e Tribe <sup>(1)</sup> riuscirono a descrivere perchè distillano nel vuoto, e inoltre il composto interessante:



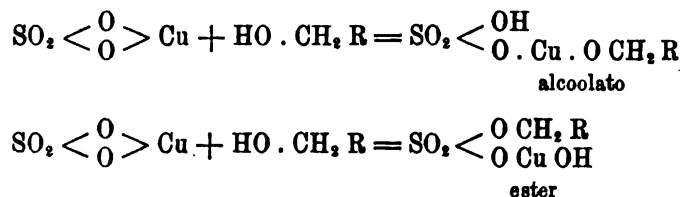
che Fischer <sup>(2)</sup> riuscì ad ottenere cristallizzato, mescolando 20 parti di  $\text{SnCl}_4$  con 14 p. di alcool assoluto. Sono poi poco ben definiti alcuni alcoolati di tallio e affatto quello amorfo  $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  che Grimaux <sup>(3)</sup> preparò facendo agire su una molecola di cloruro ferrico in soluzione nell'alcool assoluto 3 molecole di alcoolato sodico, filtrando e scacciando il solvente.

La seguente esperienza però io credo ne dimostri la formazione: trattando alcool benzilico con cloruro ferrico e ioduro di etile e riscaldando a ricadere si ottengono, assieme a cloruro di benzile e ad etere benzilico, ioduro di benzile ed etere etilbenzilico. È evidente che questo si è formato per l'azione dell'ioduro di etile sugli alcoolati, e l'ioduro di benzile per l'azione dell'ioduro di ferro, formatosi in questa reazione, su un'altra molecola di alcool.

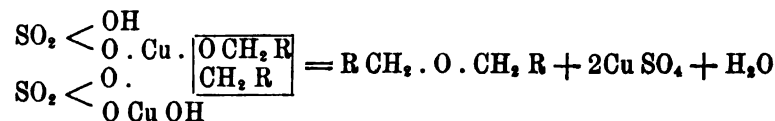
Un analogo risultato ottenni con l'alcool cetilico.

La formazione dei benzoilderivati per l'azione del cloruro di benzoile non credo si possa invocare, poichè alla temperatura alla quale si ottengono gli alcoolati dei metalli pesanti e reagiscono, questo cloruro agisce direttamente sugli alcoli.

Per i solfati il processo si svolge in modo paragonabile. Pigliando ad esempio il solfato di rame, come per il cloruro ferrico, nelle prime due fasi della reazione si formano l'alcoolato e l'ester:



i quali reagendo nel modo conosciuto:



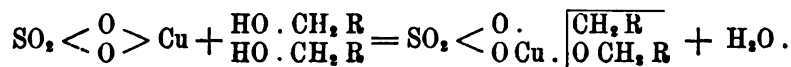
danno etere e si elimina acqua, mentre si rigenera il sale che continua il processo.

<sup>(1)</sup> Chem. Soc., 39, 3.

<sup>(2)</sup> Monats. f. Ch., 1884, 427.

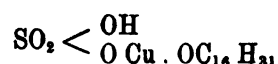
<sup>(3)</sup> Bulletin, 41, 157.

Per la natura bibasica dell'acido e della base, oltre le formole che ho dato, altre se ne possono poi immaginare per l'alcoolato e per l'ester; e merita ancora menzione quella nella quale la medesima molecola è assieme un ester ed un alcoolato:



La reazione in essa avverrebbe per decomposizione interna.

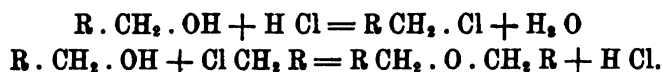
Ma non si tratta qui di definire la natura precisa di questi corpi, e i casi citati servono a dimostrare quanto difficile sia il compito d'isolarne qualcuno. Io tuttavia sono riuscito a constatare in tutte le reazioni positive dei solfati sugli alcoli che la reazione del miscuglio è acida, ed ho trovato inoltre un fatto, che credo di non poco interesse: facendo agire il solfato di rame anidro sull'alcool cetilico e trattando il prodotto della reazione con alcool assoluto sino a tanto che nulla più si estragga, il sale rimasto brucia ancora in piccolissima parte, si scioglie completamente nell'acqua e questa soluzione, da principio limpida, sia col riposo, che più rapidamente col riscaldamento, dà un precipitato facilmente fusibile, cristallino a freddo, che credo alcool cetilico. Questo comportamento trova sufficiente spiegazione ammettendo che assieme al solfato di rame esista in piccolissima quantità il corpo:



il quale per idrolisi si scinde in alcool cetilico e solfato di rame.

Con ciò non intendo escludere che in alcuni casi si possa mettere in libertà anche un po' di acido solforico, il quale agisca poi eterificando, col meccanismo che gli è proprio, e descriverò in seguito; anzi a questo modo si potrebbe spiegare, per esempio, perchè il solfato stannoso si mostra più energico del cloruro.

B. *Azione degli acidi.* — 1) Idracidi degli alogeni. — Sul meccanismo d'azione di questi acidi non si può sollevare alcun dubbio: è quello indicato da Reynoso, che possiamo rappresentare con le due equazioni:



A me preme però far osservare, a conferma dell'interpretazione che io ho data sul meccanismo d'eterificazione dei sali, che la loro azione si svolge molto lentamente anche su alcoli molto sensibili. Per esempio dopo 5 ore d'ebollizione di gr. 5 di alcool benzilico con gr. 1 di acido cloridrico fumante ottenni circa il 60 per cento di etere. Nè si può attribuire ciò al fatto che la grande quantità di acqua fa abbassare alquanto il punto d'ebollizione del miscuglio e col riscaldamento si perde buona parte di acido; perchè anche impiegando monocloruro di iodio, il quale evidentemente, per i due elementi che lo compongono, agisce col medesimo meccanismo, o addirittura cloruro di benzile già preparato, la reazione si compie sempre lentamente.



Con gli alcoli della serie grassa poi si possono ottenere, a seconda della temperatura, risultati del tutto negativi. E così non si formò alcuna traccia di etere, nè riscaldando alcool etilico assoluto e ioduro di etile a parti uguali a 140° per tre ore, nè — fatto ancora più interessante — riscaldando per ben 24 ore a 200° gr. 10 di alcool isoamilico con gr. 2 di cloruro d'isoamile.

Se si pensa al contrario che con cloruroferrico, per esempio, nelle medesime condizioni si ottiene l'eterificazione quasi completa di tutti gli alcoli alifatici e con alcool benzilico si ottiene il medesimo risultato per tracce di sale e un'ebollizione di pochi minuti, si comprenderà quanto erronea sia stata l'interpretazione che ha dato Reynoso al meccanismo d'azione dei sali.

2°) Acidi ossigenati. — I fatti che ho riferito sopra ci conducono a concludere che l'idrogeno dell'ossidrilico alcoolico si presta molto difficilmente ai doppi scambi, e soltanto a temperature talvolta superiori ai 200°.

Eppure l'eterificazione per mezzo dell'acido solforico avviene molto facilmente per tutti i termini: con l'alcool benzilico ne bastano tracce con un riscaldamento di pochi minuti, per l'etilico a 140° si ottiene l'etere con metodo continuo.

Avviene proprio nella sua azione il meccanismo supposto da Williamson? I solfati acidi i quali si formano nella prima fase della reazione sono veramente capaci in quelle condizioni di agire rapidamente su un'altra molecola degli alcoli, dando gli eteri e rigenerando l'acido che continua il processo?

Io credo di no, e a parte i fatti sopra riferiti, mi sembra poterne dare la prova più esplicita con la seguente esperienza: ho riscaldato in tubo chiuso per 3 ore pesi uguali di solfovinato potassico con alcool etilico a 98 %, ed ho riottenuto i due corpi inalterati senza alcuna traccia di etere; mentre è noto, e si può anche leggere in questa Memoria nel capitolo sull'alcool etilico, che a quella temperatura e nel medesimo tempo si può raccogliere per l'azione dell'acido solforico sull'alcool una grande quantità di etere. Soltanto quando riscaldai quel miscuglio a 180-185° per 14<sup>h</sup> ottenni circa il 50 % di etere.

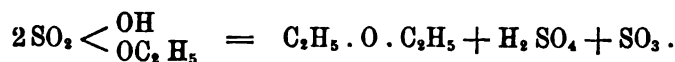
Crolla pertanto un'ipotesi alla quale si era prestata fede per cinquant'anni.

Ma quale altra vi possiamo sostituire che trovi sostegno nei fatti? Io ho cercato se, a facilitare la reazione nel senso descritto da Williamson, concorressero le tracce di sostanze inorganiche e specialmente di ferro che si trovano sempre nell'acido solforico del commercio; ed ho eseguite esperienze con acido solforico ed alcoli puri o con prodotti commerciali, senza trovare differenze apprezzabili; ho aggiunto inoltre all'acido solforico nel processo di eterificazione dell'alcool etilico una certa quantità ( $\frac{1}{61}$  in peso) di cloruro ferrico o di solfato stannoso, ed ho ottenuto un rendimento più elevato in etere di soltanto il 5 o 10 %. Ciò dimostra che il meccanismo principale d'azione dell'acido solforico non possiamo nemmeno riferirlo al doppio scambio tra l'ester e gli alcoolati, e dev'essere quindi di natura diversa.

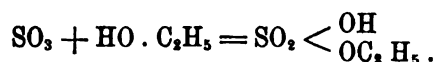
E per determinarla io non ho eseguito finora alcuna esperienza, e quindi qualunque ipotesi sarebbe infondata.

Se però si vuol ritornare a vagliare le antiche, che furono dimenticate in seguito all'accoglienza avuta da questa di Williamson, a me pare che il concetto di Liebig,

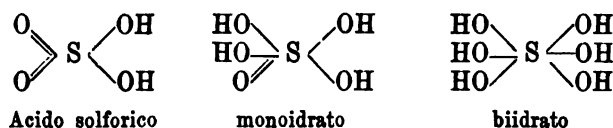
più o meno modificato, meriti speciale attenzione: che cioè l'etere etilico si formi per decomposizione a 140° dell'acido solfovinico:



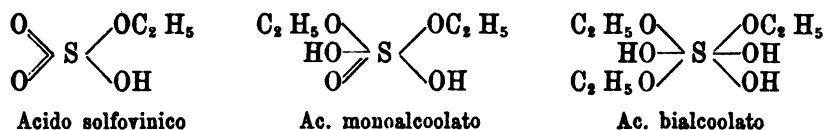
L'anidride solforica dell'equazione, poichè trova altra acqua, dà acido solforico, o con alcool ridà l'acido etilsolforico:



Ad avvalorare però questo concetto non bastano, com'è evidente, le esperienze indirette alle quali ricorse Liebig, come ho accennato avanti, su miscugli di alcool e acido solforico; occorrono esperienze dirette sull'acido libero per vedere anche se, analogamente ai due idrati dell'acido solforico:



che si decompongono facilmente in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , l'acido solfovinico non dia con l'alcool prodotti di addizione del medesimo tipo:



che decomponendosi a 140° forniscano etere ed acido solforico il primo, ed il secondo etere, acqua e solfato acido di etile, il quale assieme all'acido solforico, continua il processo sino alla fine.

Anche per l'eterificazione degli altri alcoli sia per mezzo dell'acido solforico che dell'anidride fosforica, la quale eterifica con la medesima grande facilità, è necessario invocare il medesimo meccanismo.

È bene avvertire però che di tutta quest'ultima parte, ancora ipotetica, io non assumo altro impegno che quello di controllarla quanto prima sperimentalmente.

E concludendo anche su questa parte credo aver dimostrato i seguenti fatti:

1°) Il meccanismo d'azione dei sali inorganici nell'eterificazione consiste nella formazione contemporanea di alcoolati dei metalli pesanti, contenenti o no ancora dei radicali alogenici, e di alchili alogenici, che, reagendo tra di loro, danno l'etere e rigenerano il sale il quale continua l'azione. Questo processo avviene a temperature che oscillano poco intorno ai 200° e con rapidità variabile per i diversi sali ed alcoli nei modi generali descritti avanti.

2°) L'idrogeno dell'ossidrile alcoolico si presta difficilmente al doppio scambio nel senso sudetto, ed è perciò che sia gli idracidi degli alogeni che gli alchili alogenati anche a 200° agiscono lentamente o affatto sugli alcoolli.

3°) Il solfovinato potassico non reagisce con l'alcool a 140°, e quindi il meccanismo d'eterificazione dell'alcool etilico per mezzo dell'acido solforico indicato da Williamson non si può accettare.

4°) Per gli acidi ossigenati energici (solforico, fosforico) bisogna invocare un meccanismo d'eterificazione diverso da quello dei sali e degli idracidi, che resta da determinare.

Io non ho eseguito esperienze a temperature superiori ai 200°, alle quali possono concorrere anche altri processi secondari. Debbo escludere però tra questi, come mostrerò nella parte sperimentale, la possibilità di formazione di eteri per decomposizione degli alcoolati per l'azione del calore.

## PARTE SPERIMENTALE

---

### Serie grassa.

#### I.

#### Alcool metilico.

1. Con *solfato di rame*. — Impiegai per gr. 5 di alcool assoluto gr. 5 in un'esperienza e gr. 0,05 in un'altra di sale anidro, e riscaldai in tubi chiusi a stufa ad olio<sup>(1)</sup>: a 180° i tubi esplodono; limitando invece il riscaldamento sino a 170° occorrono non meno di 24 ore perchè si possano raccogliere dal primo tubo circa c.c. 60 di gas e pochissimo dal secondo.

Questo gaz presenta tutti i caratteri dell'etere metilico: brucia con fiamma quasi incolore, ha odore etereo grato, è solubile in acqua e più nell'acido solforico, dal quale l'aggiunta di acqua lo fa sviluppare e raffreddato fortemente con miscuglio di ghiaccio e cloruro di calcio dà un liquido incolore. Il resto dell'alcool metilico rimane inalterato.

Facendo passare i vapori di questo alcool per tubi ripieni di solfato di rame lunghi un metro, riscaldati a 205 o a 240°, nelle condizioni che descriverò a proposito dell'alcool etilico, rimase inalterato.

<sup>(1)</sup> In tutte queste ricerche adoperai sempre questa stufa, che mi dava per la temperatura indicazioni esatte.

2. Con *cloruro ferrico* <sup>(1)</sup>. — Chiusi in un tubo gr. 2 di alcool metilico assoluto e gr. 0,2 di cloruro ferrico e riscaldai per 6 ore a 140°. All'apertura di esso non si trovò quasi affatto pressione: ritornai a chiudere il medesimo tubo e riscaldai per altre 6 ore a 170°. Alla nuova apertura constatai notevole pressione con sviluppo di gas, che si accese a contatto della fiamma, spandendo piccola quantità di fumi acidi. Ripetuta l'esperienza per raccogliere il gas su mercurio, trovai che esso consisteva di etere metilico e di cloruro di metile: difatti un po' della soluzione alcoolica, bruciata in tubo chiuso con acido nitrico in presenza di nitrato d'argento, fornì piccola quantità di cloruro di argento.

Nel tubo rimasero un liquido e una sostanza solida di aspetto cristallino, di colorito rosso oscuro. Il liquido incominciò a distillare a 60° e sino a 70° fornì alcool metilico; poi la temperatura salì gradatamente sino a 110° e si raccolse soltanto qualche goccia, che ridusse debolmente il nitrato di argento ammoniacale, reso sensibile con una goccia di potassa: sono piccole quantità di prodotti di condensazione dell'aldeide formica, formatisi per l'azione ossidante che spiega anche il cloruro ferrico sull'alcool: difatti il residuo solido, che si sciolse quasi completamente nell'acqua, diede la reazione dei sali ferrosi e meno quella dei ferrici.

3. Con *solfato stannoso*. — Nelle condizioni descritte per l'esperienza precedente e riscaldando simultaneamente il tubo a 140°, all'apertura di esso si notò già debole pressione con sviluppo di gas che si accese; ma il rendimento in gas fu molto notevole a 170°: aveva tutti i caratteri che ho descritto per l'etere metilico, non conteneva anidride solforosa; il liquido rimasto nel tubo distillò completamente tra 64-70° ed era alcool contenente acqua. Ho riottenuto inoltre il solfato stannoso quasi del tutto inalterato.

4. Con *cloruro di zinco*. — Impiegai per gr. 5 di alcool gr. 0,5 di sale fuso e riscaldai in tubo chiuso a 160-170° per 24 ore: all'apertura nessuna pressione, trovai soluzione completa del sale nell'alcool che con la distillazione riottenni inalterato.

Riassumendo l'alcool metilico a 170° viene eterificato molto lentamente dal solfato di rame anidro anche al 100 %, più rapidamente dal cloruro ferrico e dal solfato stannoso al 10 %, ma sempre con rendimento scarso; resta del tutto inalterato con cloruro di zinco al 10 %. Il cloruro ferrico agisce inoltre come ossidante, riducendosi in ferroso.

## II.

### Alcool etilico.

1. Con *solfato di rame*. — Reynoso, facendo agire il solfato di rame su quest'alcool a 240°, constatò che assieme all'etere si forma notevole quantità di gas e il sale si riduce.

Io ho trovato che alla temperatura di 180-190° questi processi secondari non avvengono quasi affatto. Riscaldai a 180-190° gr. 10 di alcool a 98° con gr. 10 di sale

<sup>(1)</sup> Feci uso in questa e nelle ricerche seguenti di cloruro ferrico sublimato di Kahlbaum che non conteneva alcuna traccia di sali ferrosi.

anidro per 72 ore in tubo chiuso. Quando lo aprii, dopo raffreddamento, trovai pressione molto debole e il gas che si sviluppò si accese alla fiamma. Il solfato di rame era in parte colorato in azzurro, ma in nessun punto ridotto. Feci cadere in fondo tutto il sale, tagliai il tubo circa 2 cm. al disopra del livello superiore del liquido, in modo da potervi adattare un turacciolo con tubo di sviluppo, e distillai a bagno maria. Il liquido ottenuto non diede la reazione aldeidica con nitrato d'argento ammoniacale e ridistillato frazionatamente fornì circa la metà di etere e il resto alcool inalterato.

Assieme al tubo descritto ne misi alla stufa un altro con gr. 10 di alcool e gr. 0,5 di sale: non vi constatai che tracce soltanto di etere. Malgrado quindi la lunga durata la reazione è avvenuta parzialmente.

2. Con *cloruro ferrico*. — Reynoso fece esperienze soltanto con cloruro ferroso cristallizzato, impiegando al solito quantità uguale di alcool e sale e riscaldando a 240°. Osservò anche in questo caso trasformazione parziale dell'alcool in etere, assieme a formazione di un gas e di una sostanza bianca insolubile in acqua, la quale diventava polvere nera resinosa, facendola bollire con essa; ma non la studiò.

Io invece, come per tutti gli altri alcoli, impiegai il sale ferrico, che avevo trovato molto attivo sui prodotti della serie aromatica: gr. 10 di alcool e gr. 1 di sale furono riscaldati alla stufa per 24 ore a 180-185° in tubo chiuso. All'apertura di esso notai leggera pressione con sviluppo di un gas, che si accese a contatto della fiamma e bruciava spandendo piccola quantità di fumi acidi (cloruro di etile). Nel tubo su alcuni tratti delle pareti trovai uno scarsissimo deposito solido nerastro e inoltre due strati di liquido, uno inferiore rosso oscuro di poco più di 1 cm. di altezza e l'altro superiore, alto quattro volte il precedente, di colorito giallo rossastro, che separai per mezzo di un imbuto a rubinetto: il primo era soluzione acquosa di cloruro ferroso contenente poco sale ferrico, il secondo incominciò a distillare a circa 20°, dando odore aldeidico, ne passò circa metà tra 35-50° e un po' meno tra 50-80° con fermata a 80°. Rimase uno scarso residuo colorato in rosso bruno, che decantai in palloncino piccolissimo e distillai: riuscii così a raccogliere 3 o 4 gocce di liquido sino a 110° di odore di paraldeide e il resto si rigonfiò, sviluppando acido cloridrico e si rapprese col raffreddamento. La frazione raccolta tra 35-50° era in gran parte etere, difatti trattata con acqua diminuì poco di volume; ma quest'acqua di lavaggio diede con nitrato di argento ammoniacale la reazione aldeidica; la frazione raccolta tra 50-80° ridistillata fornì quasi esclusivamente alcool. Il rendimento in etere fu di circa il 40 % e si formarono piccole quantità di cloruro di etile, aldeide acetica e paraldeide con riduzione del sale ferrico in ferroso.

3. Con *solfato stannoso*. — Reynoso non studiò l'azione di questo sale. Io ho trovato in questa e nelle altre ricerche seguenti ch'esso è uno degli agenti più energici nel provocare l'eterificazione.

Gr. 10 di alcool furono riscaldati con gr. 1 di sale a 175-185° per 24 ore in tubo chiuso. All'apertura di esso nessuna pressione, il sale era di colorito bianco sporco e il liquido incolore, e, decantato, ne distillò poco più di un terzo sino a 50° e il resto sino a 85°. Da queste due frazioni separai l'etere nel modo predetto: rendimento 30-35 %. Il solfato stannoso rimase quasi inalterato.

4. Con *cloruro di zinco*. — Quest'azione in presenza di grande quantità di sale è stata descritta fin dal 1839 da Masson che ottenne a 130° l'etere ordinario e a misura che la temperatura si elevava altri prodotti a punto d'ebollizione sino a 220°.

Non fu studiata da Reynoso.

Io ho voluto impiegare il sale nel rapporto di 1:10 per confrontarne il comportamento con quello del cloruro ferrico e del solfato stannoso; e riscaldando per il medesimo tempo e alla stessa temperatura riottenni l'alcool del tutto inalterato.

*Preparazione dell'etere etilico con metodo continuo  
per l'azione dei sali.*

Impiegai per queste ricerche il solfato di rame e il solfato stannoso.

Col solfato di rame feci uso di due tubi di vetro contenenti sale anidro, lunghi ciascuno cm. 50, comunicanti tra di loro ad un'estremità e riscaldati alla solita stufa ad olio a 205° ovvero a 240°, e vi feci circolare una lenta corrente di vapori di alcool etilico, che passavano poi per un refrigerante munito di collettore, al quale era anche attaccato un azotometro Schiff, per raccogliere i gas. A 205° ottenni scarsissima quantità di etere, a 240° un po' di più, assieme ad aldeide acetica e riduzione parziale del sale; ma non si formò etilene o altro gas infiammabile.

Col solfato stannoso feci uso di un pallone contenente gr. 50 del sale e riscaldato a bagno d'olio a 210-220°; per mezzo di un imbuto a rubinetto vi faceva gocciolare lentamente c.c. 50 di alcool e raccoglieva i prodotti liquidi e gassosi della reazione nel modo sopra descritto. Inoltre ritornai a far gocciolare una seconda volta nelle medesime condizioni il liquido raccolto, per aumentare il rendimento dei nuovi prodotti. Osservai che durante il processo si sviluppava un gas e più abbondantemente quando s'arrestava o si rendeva molto lento lo sgocciolamento dell'alcool: esso bruciava con fiamma luminosa, veniva assorbito completamente dall'acqua di bromo e non dava precipitato gorgogliando in una soluzione di cloruro ramoso ammoniacale: era etilene, e ne ottenni circa due terzi di litro. Dal liquido raccolto con la distillazione frazionata riuscii a separare soltanto 3 c.c. di etere, il resto era alcool inalterato.

Nell'acqua dell'azotometro constatai per mezzo della soluzione di nitrato d'argento ammoniacale la presenza di aldeide acetica. Con tutti e due i sali sono riuscito quindi ad ottenere l'etere etilico anche a pressione ordinaria; ma lo scarso rendimento non rende i metodi di alcuna utilità pratica. Essa si potrà forse raggiungere facendo uso di un autoclave opportuno nel quale a 200° circa si possa lasciare a contatto del sale stannoso l'alcool e poi distillare il prodotto, aggiungere nuovo alcool e ridistillare e così via alternativamente.

*Influenza della presenza di alcuni sali inorganici  
nella preparazione dell'etere etilico per mezzo dell'acido solforico.*

Eseguii queste esperienze impiegando nelle medesime condizioni acido solforico soltanto, puro o del commercio, o il medesimo acido in presenza di solfato stannoso o di cloruro ferrico.

Mescolava gr. 306 di acido solforico<sup>(1)</sup> con gr. 170 di alcool a 90 % in un pallone di due litri, riscaldava a 140-143°, e mentre del prodotto distillava, faceva gocciolare ancora gr. 170 × 4 di alcool in modo da conservare sempre costanti il livello del liquido nel pallone e la temperatura. In un'ora e mezza tutto l'alcool si era versato e dopo altra mezz'ora cessava di passare del liquido, sempre alla temperatura indicata. Per ottenere risultati paragonabili, lavava il prodotto della reazione sempre una prima volta con c.c. 435 di acqua e una seconda volta con c.c. 155 e quindi pesava<sup>(2)</sup>.

Impiegando uno dei due sali, ne aggiungeva gr. 5 al medesimo miscuglio di acido solforico e di alcool e operava per tutto il resto nel modo descritto. Dirò subito che mentre con l'acido soltanto la mescolanza incominciava a distillare a 138-140°, in presenza di solfato ferroso incominciò invece a 130°.

Terminata la prima preparazione aggiungeva al residuo del pallone altri gr. 170 di alcool, e, riscaldando sempre a 140-143°, faceva gocciolare ancora gr. 170 × 4 di alcool nelle condizioni predette, raccogliendo a parte il prodotto che distillava e lavandolo come sopra. I risultati di queste due serie di esperienze si trovano riportati nelle colonne 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> preparazione delle due tavole che seguono; i numeri del rendimento indicano grammi.

1°. *Acido solforico puro, d. 1841, gr. 306* <sup>(3)</sup>. *Alcool 90 % gr. 850.*

Sostanze impiegate	Rendimento in etere	
	Prima preparazione	Seconda preparazione
Acido soltanto . . . . .	340	non fu eseguita
	325	265
" più solfato stannoso . . . . .	356	313
	345	315
" " cloruro ferrico . . . . .	355	295
	325	305

2°. *Acido solforico commerciale, d. 1810, gr. 306. Alcool 90 % gr. 850.*

Sostanze impiegate	Rendimento in etere	
	Prima preparazione	Seconda preparazione
Acido soltanto . . . . .	305	227
" più solfato stannoso . . . . .	320	305
" " cloruro ferrico . . . . .	315	305

<sup>(1)</sup> Boullay, Journ. d. Pharm, I, 97 e S. Levy, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, II Aufl., 5.

<sup>(2)</sup> Queste acque di lavaggio trascinavano assieme all'alcool discreta quantità di etere, che ho poi separato per distillazione, senza però tenerne conto nel computo.

<sup>(3)</sup> Le prime esperienze di questa tavola in tutte e due le preparazioni furono eseguite da me, le seconde dal sig. Matteo Comella, praticante del laboratorio, e da lui pure quelle della seconda tavola.

Quantunque quest' esperienze siano poche e le differenze ottenute possano quasi rientrare nei limiti di errori sperimentali, avendo curato la massima scrupolosità nell'esecuzione ed ottenuto risultati concordanti nel medesimo senso con due diversi sperimentatori, credo si possa concludere che la presenza di quei due sali inorganici aumenti veramente il rendimento in etere, ma in piccola quantità.

*Alcool etilico e ioduro d'etil.*

Dieci centimetri cubici di alcool a 98 % e di ioduro di etile furono riscaldati a 140-148° per circa 3 ore in tubo chiuso. All'apertura di esso nessuna pressione: si trovarono due strati di liquido, di cui il superiore molto sottile e poco colorato era acqua contenente un po' di alcool; e l'inferiore il miscuglio di alcool e del ioduro inalterato, *senza alcuna traccia di etere*.

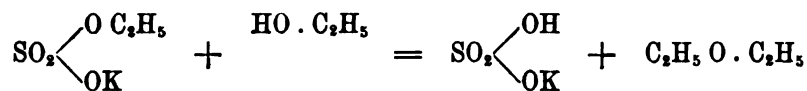
Quindi la reazione di doppio scambio che avviene molto facilmente sotto 100° con gli alcoolati alcalini, come trovò Williamson, non si compie invece con l'alcool a 140°.

*Alcool etilico e solfato etilico-potassico.*

Eseguii due esperienze, una a 140-148° e l'altra a 180-185°.

1. Gr. 15 di alcool distillato sul sodio e altrettanto in peso di solfato etilico potassico furono riscaldati per circa 3 ore a 140-148° in tubo chiuso. All'apertura di esso nessuna pressione: si trovò tutto rappreso in una bellissima massa bianca cristallina, solubile in acqua e *non si ottenne alcuna traccia di etere*.

Analogamente all'esperienza precedente, alla temperatura alla quale avviene l'eterificazione dell'alcool etilico per mezzo dell'acido solforico, non si compie dunque il doppio scambio:



col quale Williamson spiegava quel meccanismo d'eterificazione.

2. Riscaldai i due corpi nel medesimo rapporto in tubo chiuso a 180-185° per 14 ore: all'apertura trovai debolissima pressione con sviluppo di un po' di gas, che a contatto della fiamma bruciava, e nel tubo un liquido di colorito giallo chiaro, assieme ad un sale molto bene cristallizzato in aghi. Il liquido distillò quasi a metà sino a 50° e l'altra metà sino a 81°, con sosta tra 78-81°: queste due porzioni, trattate nel solito modo, fornirono etere ed alcool quasi a parti uguali.

Il sale, spremuto tra carta e disseccato all'aria, riscaldato su lamina di platino, fuse sviluppando vapori acidi; ma non bruciò, si sciolse ma non molto facilmente nell'acqua e la soluzione aveva reazione fortemente acida: era solfato acido di potassio.

Bisogna quindi riscaldare sino a 180°, e per parecchie ore, per ottenere parzialmente la reazione predetta.

Riassumendo, i quattro sali cimentati sull'alcool etilico si comportano come sul metilico, ma con rendimento maggiore per i tre attivi.



L'eterificazione si può ottenere anche a pressione ordinaria, purchè la temperatura sia sempre di 200° e più; ma procede molto lentamente e, a differenza che in tubo chiuso, col solfato stannoso si ottiene anche un po' di etilene.

Il rendimento in etere nella preparazione per mezzo dell'acido solforico aumenta se all'acido si aggiunge circa  $\frac{1}{60}$  del suo peso di cloruro ferrico o di solfato stannoso.

Alla temperatura di 140°, alla quale avviene tale processo, nè lo ioduro di etile nè il solfato etilico potassico agiscono sull'alcool.

### III.

#### Alcool propilico.

1. Con *solfato di rame*. — Impiegai per gr. 10 di alcool in una esperienza gr. 10 di sale anidro e in un'altra gr. 0,5, e riscaldai in tubo chiuso a 180-200° per 72 ore. Ottenni circa il 55 per cento di etere nel primo caso e piccolissima quantità nel secondo, tanto che difficilmente, per il punto d'ebollizione vicino, riuscii a separarlo dall'alcool rimasto in grandissima parte inalterato; nessuna traccia di propene o altro di notevole.

2. Con *cloruro ferrico*. — Riscaldai al solito gr. 10 di alcool con gr. 1 di sale a 195-205° per 24 ore. Mescolando i due corpi si sviluppa calore, fatto che constatai con altri alcoli. All'apertura del tubo nessuna pressione. Trovai il liquido leggermente rossastro e in fondo ad esso il sale che conteneva qualche cencio di sostanza nera e un altro liquido denso oscuro: questo, separato per mezzo d'imbuto a rubinetto, era acqua satura di cloruro ferroso. Il resto fu lavato con acqua per asportarvi l'alcool propilico rimasto inalterato, disseccato su cloruro di calcio e distillato. incominciò a bollire a 42°, ma la temperatura salì rapidamente e tra 85-91° passò tutto. Le prime gocce raccolte erano cloruro di propile, il quale bolle a 44°; difatti, bruciato con calce, fornì cloro. Il sale era in gran parte allo stato ferroso.

Rendimento in etere circa il 45 per cento.

3. Con *solfato stannoso*. — Operai nelle proporzioni e condizioni dell'esperienza precedente. All'apertura del tubo trovai leggerissima pressione con sviluppo di piccola quantità di gas che brucia. Trattando il prodotto come sopra ottenni pure il 45 per cento di etere propilico. Questo metodo di preparazione però è preferibile, perchè fornisce subito prodotto puro.

4. Con *cloruro di zinco*. — Esperimentando nelle condizioni sudette riottenni tutto l'alcool inalterato.

Riassumendo, il comportamento dei quattro sali sull'alcool propilico è identico a quello dell'etilico, e la differenza nel rendimento è scarsa e difficilmente apprezzabile.

L'etere propilico, ricadendo sul sodio, rimane inalterato. Bolle a 90-91°.

Sono questi i soli eteri coi quali per mezzo dell'acido solforico si possa ottenere la preparazione continua, come dimostrarono Norton e Prescott (<sup>1</sup>); questo fatto coin-

(<sup>1</sup>) American chem. Journ. VI, 243.

cide con l'altro che a partire dai termini a 4 atomi di carbonio i punti d'ebollizione degli eteri sono superiori a quelli degli alcoli corrispondenti e sempre in maniera crescente col numero degli atomi di carbonio <sup>(1)</sup>, come mostra la seguente tavola:

	Alcoli	Eteri	Differenza nel p. e.
metilico . . . . . p. e.	66°	— 23°,65	— 89°,65
etilico . . . . . "	78 ,4	34 ,97	— 43 ,43
propilico . . . . . "	97 ,4	90 ,07	— 6 ,7
butilico normale . . . . . "	117 ,5	140 ,5	+ 23 ,0
isobutilico . . . . . "	108 ,4	122 ,5	+ 14 ,1
isoamilico . . . . . "	131 ,6	172	+ 41 ,4
epilico normale . . . . . "	175 ,5	260	+ 84 ,5
ottilico " . . . . . "	195 ,5	287	+ 91 ,5
cetilico . . . . . "	344 super. a 350 <sup>(2)</sup>		—

e nella serie aromatica:

benzilico . . . . . "	206	296	+ 90
p. cuminico . . . . . "	246	circa 350	—

Similmente, a partire da questo limite sino a tutti i termini superiori, il nuovo metodo di preparazione degli eteri, che io descrivo, per mezzo dei sali inorganici è preferibile agli altri finora conosciuti per facilità, rapidità di esecuzione e rendimento, come vedremo nel corso di questa Memoria.

#### IV.

##### Alcool butilico normale.

1. Con *solfato di rame*. — Riscaldai alla solita stufa ad olio a 195-205° per 48 ore due tubi chiusi contenenti per gr. 10 di alcool uno lo stesso peso di sale anidro e l'altro gr. 0,5.

All'apertura di essi nessuna pressione. Nel primo notai piccola quantità di fiocchi nerastri, che ne tappezzavano le pareti; trattai tutto con acqua, separai l'olio per mezzo di un imbuto a rubinetto <sup>(3)</sup>, lo filtrai su carta asciutta e lo distillai. Passato l'alcool benzilico, rimasto inalterato, la temperatura salì alquanto rapidamente al disopra di 118° e tra 135-142° si raccolse un po' più della metà del prodotto. Dal secondo tubo invece ottenni piccolissima quantità di etere, e il resto alcool inalterato.

2. Con *cloruro ferrico*. — Riscaldai nelle solite condizioni a 195-205° per 24 ore gr. 10 di alcool e gr. 1 di sale. All'apertura del tubo nessuna pressione. Il pro-

<sup>(1)</sup> Nel trattato di Richter-Anschutz, I Band (VIII Aufl) pag. 139, è detto erroneamente « Die Siedepunkte der Aether liegen stets beträchtlich niedriger als die der entsprechenden Alkohole ».

<sup>(2)</sup> Fridan ne aveva dato il p. e. 300°, che io ho corretto. Si vegga il capitolo sull'alcool cetilico.

<sup>(3)</sup> Credo bene avvertire che bisogna ricorrere il meno possibile all'estrazione dei prodotti della reazione per mezzo di etere etilico, poichè si riesce difficilmente in seguito a separarlo del tutto dagli altri eteri.

dotto conteneva una sostanza bianco-sporca cristallizzata in gran parte in aghi con qualche cencio nero e un liquido di colorito rosso bruno intenso. Decantai tutto su un filtro, distillai il liquido e asciuttai la parte solida, spremendola bene tra carta.

Liquido: incominciò a bollire a 74° e ne raccolsi circa un decimo tra 74-100°, cinque decimi tra 100-124° e quattro tra 124-142°. La prima porzione era cloruro di butile (p. e. 77°.6); difatti, ridistillata, bollì in gran parte a 74-79° e mentre non conteneva cloro ionico, bruciata con ossido di calcio diede abbondante precipitato di cloruro d'argento. Le altre due frazioni, ridistillate a parte frazionatamente, fornirono alcool ed etere butilico nel rapporto su detto.

Sostanza solida: presentò il seguente comportamento: era solubile completamente nell'acqua fredda, lasciando pochissimi fiocchi oscuri, che in gran parte si scioglievano per l'aggiunta di acido cloridrico, e la soluzione acquosa non dava affatto precipitato, nè colorazione con solfocianuro potassico, mentre lo dava abbondantemente, di colorito bleu, con ferricianuro. L'analisi seguente dimostrò che era cloruro ferroso cristallizzato con due molecole di acqua.

Gr. 0,8342 di sostanza fornirono gr. 0,5712 di cloruro di argento.

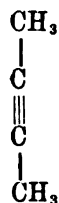
Trovato %	Calcolato per Fe Cl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O
Cl. 42,28	43,55

La piccola differenza in meno sul trovato si deve attribuire ad una scarsa quantità di sostanza organica ch'essa conteneva, come mostra il risultato della seguente combustione, eseguita in presenza di spirale d'argento.

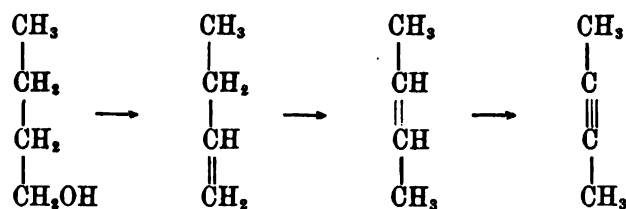
Gr. 0,9100 di sostanza fornirono gr. 0,0244 di CO<sub>2</sub> trovato % C. 0,73.

Il comportamento del cloruro ferrico sull'alcool butilico è stato quindi identico a quello sugli altri alcoli; soltanto il sale si è ottenuto meglio cristallizzato e mancavano anche tracce di sale ferrico. È degno di nota poi il fatto che, malgrado la notevole formazione di cloruro di butile, il rendimento in etere fu inferiore a quello del caso seguente:

3. Col *solfato stannoso*. — Riscaldai per 24 ore tra 195-205° gr. 2,3 di alcool con gr. 0,23 di sale. All'apertura del tubo notai debole pressione con sviluppo di gas che bruciava a contatto della fiamma. Il prodotto ed il gas avevano forte odore agliaceo. Il liquido, decantato, incominciò a bollire a circa 100°, poi la temperatura salì rapidamente, e un po' meno della metà del prodotto distillò tra 100-125° e un po' di più tra 125-143°. Queste due frazioni, ridistillate, fornirono circa il 45 per cento di alcool e il 55 per cento di etere, che avevano perduto l'odore agliaceo. Si riscontrava esso semplicemente nelle prime due gocce raccolte vicino a 100°, che non davano però precipitato con nitrato di argento ammoniacale. Quantunque non sia riuscito ad isolare il prodotto, credo si debba attribuire alla formazione di tracce di dimetil-acetilene:



formatosi per la seguente trafila di reazioni secondarie, che accompagnano l'eterificazione:



È noto difatti, per l'esperienza di Le Bel e Greene (1), che l'l-butene tende a trasformarsi in isobutene; nel quale, trovandosi due idrogeni metinici vicini, per quello che ho detto avanti, avviene facilmente l'ossidazione in dimetilacetilene.

4. Con *cloruro di zinco*. — Riscaldando i due corpi nelle condizioni e proporzioni delle due esperienze precedenti, riottenni l'alcool del tutto inalterato.

Riassumendo, i quattro sali cimentati si comportarono su quest'alcool come sui precedenti, aumenta solo un po' il rendimento in etere.

L'etere butilico normale fu preparato la prima volta da Lieben e Rossi (2) per l'azione dell'ioduro di butile sul sodio butilato: si formò assieme butilene.

Dobriner (3) ne ripeté la preparazione, e asserisce per questo e gli omologhi superiori che il rendimento è scarso, di circa il 25 per cento e migliora un po' se si fa compiere la reazione in tubi chiusi. Egli quindi tentò di prepararli per l'azione dei ioduri di alchili sull'ossido di argento in grande eccesso, ma senza risultato.

Se si pensa poi al tempo e alla spesa che richiede la preparazione dell'ioduro dell'alchile, si comprenderà l'esattezza di quanto ho detto avanti, che cioè i metodi da me descritti in questa Memoria da questo termine in poi sono di gran lunga più economici e pratici di tutti gli altri conosciuti.

## V.

### Alcool isobutilico.

1. Con *solfo di rame*. — Riscaldai al solito a 195-205° per 48 ore in un tubo gr. 10 di alcool e altrettanto peso di sale anidro e in un altro gr. 0,5 di sale per 10 di alcool. Nell'aprirli, soltanto nel primo trovai leggera pressione, con sviluppo di gas il quale alla fiamma si accese. Trattai i prodotti con acqua, disseccai con cloruro di calcio gli oli che si separarono e distillai. Del liquido ricavato dal primo tubo ne passò un po' meno della metà sino a 110° e un po' di più tra 115-125° e rimasero poche gocce per le quali la temperatura arrivò a salire sino a 140°. Le due frazioni principali, ridistillate frazionatamente, fornirono alcool inalterato ed etere a parti quasi uguali.

(1) Beilstein I, 230 (III auf) e Amer. chem. Journ. II, 24.

(2) Bulletin de la Société chim. XIX (1873), 810.

(3) L. c.

Dal secondo tubo ottenni soltanto piccola quantità di etere. Questo sale si comporta quindi sull'alcool isobutilico come sul butilico, con la differenza che si formano assieme all'etere piccola quantità d'isobutene e polimeri di esso.

2. *Con cloruro ferrico.* — Riscaldai in tubo chiuso per 24 ore a 195-205° gr. 10 di alcool isobutilico con gr. 1 di sale. All'apertura del tubo notai leggera pressione con sviluppo di poco gas che bruciava e, come per l'alcool butilico, il prodotto della reazione era costituito da un liquido colorato in rosso bruno e da un sale bianco sporco, che era anch'esso cloruro ferroso cristallizzato.

Il liquido incominciò a bollire a circa 60° e sino a 100° ne distillò circa un decimo; del rimanente metà passò sino a 105° e l'altra metà sino a 109° e rimase uno scarsissimo residuo solido, il quale, riscaldato ancora, si decompose con rigonfiamento.

Disseccate queste tre porzioni sul cloruro di calcio e ridistillate frazionatamente, la prima fornì poche gocce tra 65-72°: era cloruro d'isobutile (p. e. 68°,5); difatti non conteneva cloro ionico, ma bruciato con calce dava abbondante precipitato di cloruro di argento — e la seconda e la terza diedero il 60 per cento di liquido p. e. 102-103° e il resto alcool inalterato p. e. 108-109°, senza alcuna traccia di etere isobutilico.

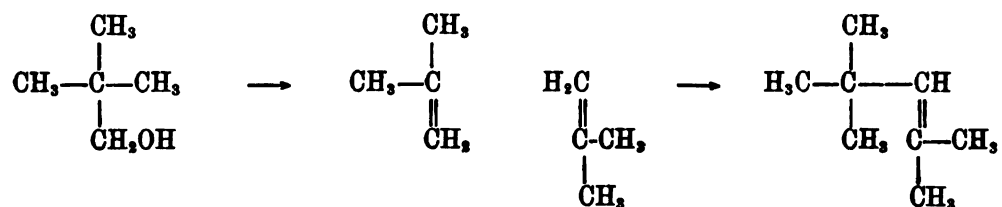
Il prodotto principale della reazione era diisobutene, di cui possedeva il punto di ebollizione 102-103°.

All'analisi gr. 0,2531 di sostanza fornirono gr. 0,7948 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,3284 di H<sub>2</sub>O;

	trovato %	calcolato per C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
C	85,66	85,71
H	14,42	14,39

Decolorava rapidamente l'acqua di bromo e il permanganato potassico e si ossidava con facilità col miscuglio cromatico, dando principalmente acetone ed acido trimetilacetico p. f. 35-36°.

Esso si era formato per la seguente trafila di reazioni:



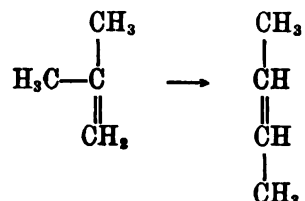
Quest' idrocarburo era stato ottenuto finora da Butlerow <sup>(1)</sup> per l'azione dell'acido solforico sul trimetilcarbinolo o sull'isobutene; e da Lermontoff <sup>(2)</sup> per quella dell'ioduro d'isobutile terziario sull'isobutene in presenza di ossido di calcio. Il metodo che ho trovato e specialmente quello con solfato stannoso, che descrivo qui appresso, è senza dubbio preferibile.

<sup>(1)</sup> Bulletin de la Société chim., XXVII (1877), 370.

<sup>(2)</sup> Bulletin de la Société chim. XXIX, 370.

3. Con *solfato stannoso*. — Riscaldai i due corpi nelle proporzioni e condizioni dell'esperienza precedente.

All'apertura del tubo non trovai alcuna pressione; dal tubo emanava leggero odore agliaceo, dovuto anch'esso molto probabilmente alla formazione di tracce di metilacetilene  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , poichè Le Bel e Greene (1) osservarono pure la tendenza dell'isobutene a trasformarsi in butene simmetrico:



il quale dà il dimetilacetilene, per la nota ossidazione.

Trattai il prodotto della reazione con acqua, separai l'olio, lo disseccai su cloruro di calcio e lo distillai: incominciò a bollire a 90° e sino a 105° si raccolse circa il 65 per cento di prodotto e il resto sino a 108°, lasciando uno scarsissimo residuo a p. e. molto elevato.

Le due frazioni raccolte, ridistillate frazionatamente, fornirono diisobutene p. e. 102-103° e alcool isobutilico inalterato p. e. 108-109°, nel rapporto su detto.

4. Con *cloruro di zinco*. — Nelle condizioni delle due esperienze precedenti ho riottenuto l'alcool del tutto inalterato.

Ho fatto notare in un altro sito di questa Memoria il comportamento apparentemente eccezionale dell'alcool isobutilico rispetto ai sali, per cui si ottiene l'etere soltanto col solfato di rame, e al contrario il diisobutene con gli agenti più energici cloruro ferrico e solfato stannoso, e ne ho dato l'interpretazione.

L'etere isobutilico era stato preparato da Wurtz (2) per l'azione dell'ioduro d'isobutile sull'isobutilato potassico.

## VI.

### Alcool isoamilico.

Fu il primo alcool della serie alifatica che studiai, e, perchè anche poco costoso, vi eseguii maggior numero di esperienze, per fissare le migliori condizioni.

Il metodo per separare il prodotto ottenuto essendo sempre quello che ho descritto, mi limiterò ad esporre i risultati:

1. *Alcool soltanto*. — Lo riscaldai in tubi chiusi per ottanta ore a 195-205° e rimase inalterato.

(1) L. c.

(2) Beilstein, I, 298 (III, Aufl); Ann. Chim. Phys. [8], 42, 153.

2. Con *solfato di rame anidro*. — a) Lo feci ricadere per molte ore all'ebollizione a pressione ordinaria su molto sale e rimase inalterato.

b) Ne preparai tubi chiusi contenenti per gr. 10 di alcool gr. 0,5 di sale e li riscaldai alla stufa a 195-205° per 48 ore: ottenni il 15 % di etere e il resto alcool inalterato.

c) Riscaldai in tubi chiusi pesi uguali di alcool e di sale per 48 ore: ottenni il 60 % di etere e il resto alcool inalterato.

d) Riscaldai i tubi, preparati come nell'esperienza precedente, a 200-224° per 96 ore: all'apertura di essi non notai alcuna pressione; in mezzo al prodotto trovai un po' di sostanza di aspetto carbonioso e tutto il liquido separato era etere isoamilico; riscaldando invece alla medesima temperatura soltanto per 20 ore ottenni circa il 40 % di etere.

e) Riscaldai finalmente tubi sempre con pesi uguali delle due sostanze a 240-250° per 11 ore: nell'aprirli notai debole pressione e il gas che si sviluppò si accese a contatto della fiamma e spargeva odore di anidride solforosa; in mezzo al prodotto della reazione trovai delle scaglie carboniose, splendenti, assieme a discreta quantità di rame ridotto; ma il liquido, che separai col solito trattamento, era esclusivamente etere isoamilico. A questa temperatura quindi l'eterificazione avviene abbastanza rapidamente, mentre si formano assieme tracce di amilene e prodotti complessi d'ossidazione.

3. Con *solfato di rame cristallizzato*. — Riscaldai gr. 10 di alcool con gr. 2 di sale cristallizzato a 195-205° per 48 ore e riottenni tutto l'alcool inalterato. Vedremo invece che nella serie aromatica, sia il sale anidro che quello idrato agiscono ugualmente.

4. Con *cloruro ferrico*. — a) Alcool gr. 10 e sale gr. 1. Ne preparai due tubi che riscaldai simultaneamente per 24 ore tra 195-205°. Nell'aprirli nessuna pressione, nè sviluppo di gas. Con la distillazione separai cloruro d'isoamile in piccola quantità p. e. 100-102°, alcool inalterato circa il 40 % p. e. 130-134° ed etere circa il 50 %. Nessuna traccia di diisoamilene il quale, come è noto, bolle a 154-156°. Il cloruro ferrico al solito si era in gran parte ridotto in ferroso.

b) Alcool gr. 10 e sale gr. 2: due tubi riscaldati come nell'esperienza precedente. Volendo ricercare se si fossero formati gli alcoolati, decantai il prodotto ottenuto attraverso un filtro asciutto (sul quale non rimase che cloruro ferroso contenente poco cloruro ferrico), e senza trattare con acqua, distillai. Raccolsi maggiore quantità di cloruro d'isoamile, poco alcool e molto etere; ma invece di spingere la distillazione sino a secco, mi fermai quando ancora rimaneva un po' di liquido nel palloncino, lo filtrai a caldo rapidamente su filtro asciutto a riparo dell'umidità in un piccolo bicchiere e, dopo aver constatato che trattandone un po' con acqua la soluzione acquosa non conteneva nè ferro, nè cloro, lo conservai nel vuoto su paraffina. Nulla cristallizzò anche dopo lunghissimo riposo e, lasciando evaporare sino a secco, rimase un residuo di colorito rosso bruno, attaccaticcio, di aspetto resinoso, che non conteneva nè ferro, nè cloro ionico, ma bruciato ne forniva tracce.

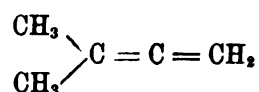
Sul filtro rimase un po' di sostanza solida rossa molto oscura che, spremuta bene tra carta e disseccata nel vuoto su paraffina, presentò il seguente comportamento: riscal-

data su lamina di platino bruciava in buona parte con fiamma e lasciava un residuo, il quale non si scioglieva nell'acqua, bensì nell'acido nitrico diluito, e questa soluzione conteneva ferro, ma non cloro; non si scioglieva nell'acqua nè a freddo, nè all'ebollizione e nel solvente non si riscontrava nessuno di quei due elementi; si scioglieva viceversa quasi del tutto facendola bollire a lungo con acido nitrico diluito; ma non constatai sviluppo di alcool isoamilico; nella soluzione trovai ferro e cloro.

5. Con *solfato stannoso*. — Avendo constatato nelle esperienze con gr. 10 di alcool e gr. 1 di sale che si formava in piccola quantità, oltre all'etere, una sostanza a punto d'ebollizione molto basso, ne eseguii altre nelle quali impiegai gr. 2 del sale per riuscire ad isolarla. Il riscaldamento a 195-205° durava al solito 24 ore. Il prodotto veniva filtrato rapidamente a riparo dell'umidità (evitando quindi il trattamento con acqua). Il sale molto umido per acqua, restava tuttavia attaccato in gran parte alle pareti del tubo; spremuto tra carta e disseccato non bruciava ed era solfato stannoso, quasi del tutto inalterato.

Il liquido aveva reazione fortemente acida, incominciava a bollire a circa 35° e sino a 100, su gr. 20 di alcool si raccolsero circa 2 cc. di distillato, poi la temperatura salì rapidamente passando poco sino a 150° e il resto tra 160-173° ed era etere senza alcuna traccia di diisoamilene; e se, come ho fatto col cloruro ferrico, invece di riscaldare fino a secco, se ne lasciava una porzione nel palloncino e si filtrava, col raffreddamento nel vuoto nulla cristallizzava; all'aria col lungo riposo si separava una gocciolina acquosa e qualche fiocco di colore bruno: il liquido eterico sovrastante conservava la reazione acida, ma agitandone un po' con acqua, la soluzione acquosa non dava precipitato con cloruro di bario. Se però se ne bruciava un'altra porzione in presenza di carbonato sodico secco, si scioglieva quindi in acqua e si acidificava con acido nitrico, questa soluzione conteneva scarsa quantità di acido solforico, ma niente stagno, il quale si trovava invece in piccola quantità nella gocciolina acquosa e nei fiocchi che si erano separati.

La frazione raccolta al di sotto di 100°, proveniente da quattro preparazioni, fornì un liquido incolore a p. e. costante 40°, di odore fortemente agliaceo. Esso era  $\alpha$ - dimetilallene (3 metil- 1-2 butandiene).



di cui aveva il punto d'ebollizione.

Difatti gr. 0,2243 di sostanza fornirono gr. 0,7253 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,2398 di H<sub>2</sub>O;

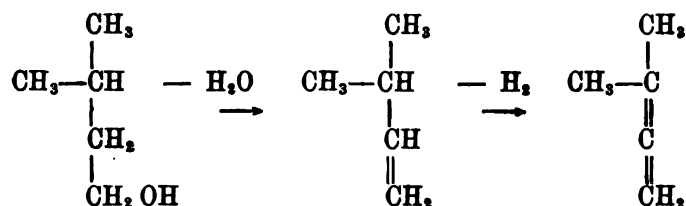
	trovato %	calcolato per C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
C.	88,19	88,24
H.	11,88	11,76

Decolorava rapidamente il bromo e la soluzione di permanganato potassico, non dava precipitato con nitrato di argento ammoniacale e ossidato con miscuglio cromatico dava principalmente acido acetico, acido formico ed acetone.



Quest' idrocarburo era stato preparato finora da Albitzky <sup>(1)</sup> per azione della potassa alcoolica sul bromotrimetiletilene; e da Faworsky <sup>(2)</sup> riscaldando isopropilacetilene  $(CH_3)_2CH.C \equiv CH$ , ovvero bromuro di trimetilene  $(CH_3)_3.CHB_r.CHB_r.CH_3$  con potassa alcoolica. Il metodo di preparazione che io ho trovato è preferibile, e il rendimento, che nelle condizioni descritte per ora possiamo dire scarso, aumentando ancora la quantità del sale o la temperatura della reazione, migliora.

In altra parte di questa Memoria ho mostrato ch'esso si produce per la seguente trafila di trasformazioni:



Impiegando gr. 1 di sale su gr. 10 di alcool la reazione si compie allo stesso modo, soltanto è inferiore il rendimento in etere — se ne ottenne circa il 60 % — e in dimetilallene.

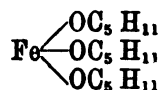
6. Con *cloruro di zinco fuso*. — Con questo sale eseguii tre esperienze, impiegando per gr. 10 di alcool gr. 1, gr. 2 o gr. 10 di sale e riscaldando per 24 ore a 195-205°. Nella prima e nella seconda riottenni l'alcool del tutto inalterato, quindi a parità di condizioni il cloruro di zinco sino al 20 % si mostra un disidratante meno energico anche del solfato di rame anidro.

Nella terza esperienza trovai nel tubo come prodotto della reazione due strati di liquido, di cui il superiore, due terzi dell'intero, giallo chiaro, limpido e scorrevole; e l'inferiore giallo oscuro, denso e torbido contenente in seno qualche gocciolina oscura. Decantai tutto, lavai una volta con acqua, disseccai su cloruro di calcio l'olio separatosi e lo distillai. A circa 60° incominciò a bollire, ma la temperatura salì continuamente e alquanto rapidamente senza alcuna sosta sino a 260° e, per quanto abbia tentato, non sono riuscito con la distillazione frazionata a separare alcun prodotto a punto d'ebollizione costante.

7. Con *cloruro d'isoamile*. — Riscaldai in tubo chiuso gr. 10 di alcool con gr. 2 di cloruro d'isoamile p. e. 100-101° per 24 ore e a 195-205°. Riottenni i due prodotti impiegati del tutto inalterati senza alcuna traccia di etere.

#### *Decomposizione col calore degl'isoamilati ferrici.*

Tentai di preparare l'isoamilato:

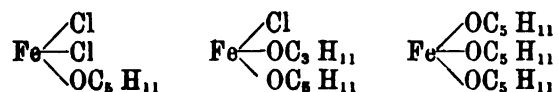


<sup>(1)</sup> Beilstein (III, Aufl.), I, 131.

<sup>(2)</sup> Beilstein (III, Aufl.), I, 131; Berichte, XX, 783.

col metodo usato da Grimaux <sup>(1)</sup> per l'etilato ferrico, sciogliendo cioè una molecola di  $\text{FeCl}_3$  in alcool isoamilico assoluto e aggiungendovi la soluzione isoamilica di tre molecole d'isoamilato sodico: si formò subito un precipitato biancastro di cloruro sodico e la soluzione divenne rosso-oscuro; ma non tutto il cloro fu precipitato, anche riscaldando all'ebollizione rimase una parte d'isoamilato sodico inalterata; difatti, filtrato nel vuoto il liquido, agitandolo con acqua, questa acquistò reazione alcalina e molto cloro ionico. Col riposo anche prolungato si depositò soltanto un altro po' di cloruro sodico, e pure concentrando la soluzione, scacciando un po' del solvente, non riuscii ad ottenere alcun prodotto nuovo cristallizzato.

Pensai allora di utilizzare questa soluzione di alcoolati ferrici per istudiarne il loro comportamento rispetto all'azione del calore. Scacciato a bagno di lega tutto il solvente, sovrariscaldai il residuo, di colorito rosso-oscuro, sino a  $240^\circ$ : non ottenni alcuna traccia d'etere isoamilico, il quale bolle a  $170^\circ$ . È da escludere quindi che esso si possa formare per decomposizione degli alcoolati:



che, è da ritenere, si saranno formati nel doppio scambio.

Riassumendo, i quattro sali si comportano sull'alcool isoamilico come su quelli normali studiati, eccetto il solfato stannoso che, oltre l'etere, dà piccola quantità di dimetilallene.

Il rendimento in etere va sempre aumentando col crescere del peso molecolare dell'alcool.

È interessante il fatto che il cloruro d'isoamile con la concentrazione di 2:10 a  $200^\circ$  non esercita azione sull'alcool isoamilico, segnando esso una grande differenza col comportamento del cloruro ferrico.

Per decomposizione col calore degli isoamilati di ferro non si forma etere isoamilico.

L'etere isoamilico si purifica facilmente per ripetute distillazioni frazionate, ovvero facendolo ricadere in presenza di pezzettini di sodio e in corrente d'idrogeno. Bolle a  $172^\circ$ . Era stato preparato da Wurtz <sup>(2)</sup> e da Perkin <sup>(3)</sup> col processo di Williamson.

## VII.

### Alcool etilico normale.

Ho detto avanti che a partire da questo termine l'eterificazione avviene con grande facilità facendo ricadere l'alcool col sale a pressione ordinaria.

Anche in questo caso non tutti i sali danno il fenomeno e tra gli attivi si trovano delle notevoli differenze.

<sup>(1)</sup> L. c.

<sup>(2)</sup> Jahrb. d. Chemie. 1856, 564.

<sup>(3)</sup> Journ. pr. Ch. [2], XXXI, 518.

L'alcool impiegato proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum e bolliva a 175-176°.

1. Con *solfato di rame anidro*. — a) Versai in un palloncino gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale e riscaldai a bagno d'olio per 4 ore. Quando il liquido incominciò a ricadere sentii un crepitio e osservai nella canna del refrigerante qualche gocciolina d'acqua, che si era eliminata, e che lo provocava. Dopo raffreddamento il prodotto della reazione era di colorito bruno e conteneva pochi fiocchi neri in sospensione: trattai con acqua, filtrai su carta asciutta l'olio separatosi e distillai: ne raccolsi circa metà tra 170-240° e l'altra metà tra 240-263°. Queste due frazioni, ridistillate frazionatamente, fornirono 50 % di etere, p. e. 260° e altrettanto di alcool inalterato.

Gr. 5 di alcool e gr. 5 di sale, messi a ricadere ugualmente per 4 ore, si comportarono come nel caso precedente e il prodotto della reazione fornì poco più del 50 % di etere e il resto alcool inalterato.

A differenza quindi dei primi termini alifatici, la presenza di un eccesso di sale non ha accelerato molto la velocità di eterificazione.

2. Con *cloruro ferrico*. — Impiegai gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale e feci ricadere all'ebollizione per 2 ore: avvenne subito l'eliminazione d'acqua col crepitio, e il liquido e il deposito salino divennero di colorito bruno. Dopo raffreddamento decantai il liquido, evitando la caduta delle goccioline di acqua, e lo distillai. Scacciata l'acqua, che trascinò un po' di olio contenente cloro non ionico (cloruro d'epitile p. e. 160°) la temperatura salì rapidamente e raccolsi un po' più della metà tra 170-240° e un po' meno tra 240-263°. Queste due frazioni ridistillate fornirono circa il 40 % di etere epitilico e il resto alcool inalterato.

3. Con *solfato stannoso*. — Impiegai pure gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale e feci bollire per 2 ore. Tutto procedette come nel caso precedente, soltanto il liquido si colorò in giallo e decantato e distillato fornì 35 % di etere e il resto alcool inalterato.

4. Con *cloruro di zinco fuso*. — Eseguì tre esperienze con proporzioni diverse:

a) Gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale all'ebollizione a ricadere per 3 ore: riottenni l'alcool del tutto inalterato.

b) Gr. 4 di alcool e gr. 1,40 di sale a ricadere all'ebollizione per 5 ore: riottenni gran parte dell'alcool inalterato e soltanto per le ultime gocce la temperatura arrivò a salire sino a 208°, accennando che in queste condizioni è avvenuta forse in piccolissima parte l'eterificazione.

c) Gr. 3 di alcool e gr. 3 di sale a ricadere per 4 ore. Trattai poscia il prodotto della reazione con acqua, separai l'olio e lo distillai: incominciò a bollire a 90° con breve sosta tra 92-97° e assieme a poca acqua passò un olio che scolorava l'acqua di bromo; poscia la temperatura salì rapidamente sino a 170° e tra 173-176° distillò tutto il rimanente. Nessuna traccia di etere. La piccola frazione raccolta tra 92-99°, ridistillata, segnò la temperatura 97-99°; era eptene.

Il medesimo miscuglio riscaldato soltanto a bagno maria per 8 ore, ridiede tutto l'alcool inalterato.

5. Con *solfato di zinco*. — Feci bollire per 4<sup>h</sup> 30' gr. 3 di alcool con gr. 1 di sale cristallizzato e in polvere: riottenni tutto l'alcool inalterato.

6. Con *cloruro stannoso*. — a) Gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale, riscaldati all'ebollizione per 2 ore: riottenni pure l'alcool inalterato.

b) Siccome questo sale eterifica l'alcool ottilico, volli studiare se alla temperatura di ebollizione di quest'alcool fosse avvenuta l'eterificazione. Riscaldai quindi il miscuglio nei rapporti suddetti per 4 ore a 196° in tubo chiuso: nove decimi del prodotto della reazione passarono tra 170-185°, poi la distillazione divenne lentissima, mentre la temperatura salì rapidamente sino a 247° e si raccolsero poche gocce. Rimase nel palloncino un residuo solido, in parte carbonioso, perchè si spinse troppo il riscaldamento: esso si disciolse in parte in acqua, dando con cloruro mercurico la reazione dei sali stannosi.

Dunque anche a quella temperatura e sotto pressione, che suole rendere più facili queste reazioni, dopo 4 ore non si hanno che tracce d'etere, mentre l'ottilico, come vedremo, viene bene eterificato.

7. Con *solfato ferroso ammonico*. — Impiegai gr. 3 di alcool e gr. 1 di sale cristallizzato e polverizzato e feci bollire per 4 ore: riottenni l'alcool inalterato e soltanto per le ultime gocce la temperatura salì sino a 205°. Anche in tubo chiuso il medesimo miscuglio, riscaldato a 196° per 4 ore, fornì l'alcool inalterato. Vedremo pure che questo sale eterifica invece l'alcool ottilico.

Riassumendo, dei sette sali dei quali ho studiato l'azione su questo alcool a pressione ordinaria e alla temperatura d'ebollizione agiscono come eterificanti il solfato di rame anidro, il solfato stannoso e il cloruro ferrico; non lo eterificano il cloruro stannoso (o molto lentamente) il solfato ferroso ammonico e il solfato di zinco.

L'etere eptilico per il suo punto d'ebollizione, che ho trovato 260°, molto distante da quello dell'alcool, si può purificare molto facilmente per ripetute distillazioni. Se si fa ricadere sul sodio anche in corrente d'idrogeno viene lentamente decomposto in eptane e aldeide eptilica, quindi si abbassa il punto d'ebollizione e il prodotto acquista la reazione aldeidica col nitrato di argento ammoniacale, reso sensibile con un po' di potassa, che prima non aveva.

Quest'etere era stato preparato da Dobriner <sup>(1)</sup> per l'azione del cloruro d'eptile sull'eptilato sodico.

## VIII.

### Alcool ottilico normale.

Lo studio di quest'alcool è molto istruttivo, perchè dimostra chiaramente come vada aumentando gradatamente la sensibilità degli alcoolii rispetto ai sali col crescere della grandezza della molecola.

Ho eseguito su di esso parecchie esperienze e sempre a pressione ordinaria.

1. Con *solfato di rame anidro*. — Feci bollire gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale a ricadere a bagno d'olio per 4 ore. Notai subito il solito crepitio caratteristico

(1) Loc. cit.

dell'eliminazione di acqua. Dopo raffreddamento trattai con acqua il prodotto della reazione che era di colorito oscuro, filtrai su carta asciutta l'olio separatosi e lo distillai. Passò piccola quantità di liquido tra 195-270°, poscia la temperatura salì rapidamente a 282° e sino a 284° distillò tutto il prodotto, lasciando nel palloncino uno scarsissimo residuo oscuro. Queste due frazioni, ridistillate, fornirono quasi esclusivamente etere ottilico p. e. 284°. Si ebbe quindi rendimento quasi teorico, mentre con l'alcool etilico si raggiunse il 50 %.

Impiegando un peso uguale di alcool e di sale e facendo bollire per lo stesso tempo ottenni i medesimi risultati.

2. Con *cloruro ferrico*. — Riscaldai gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale a ricadere all'ebollizione per 2<sup>h</sup>, 40'. Ottenni assieme a piccole quantità di cloruro di otile, il 40 % circa di etere ottilico e il resto alcool inalterato.

3. Con *solfato stannoso*. — Con le medesime proporzioni di prodotti e durata d'ebollizione della esperienza precedente, ottenni il 55 % circa di etere e il resto alcool inalterato.

4. Con *cloruro di zinco*. — Eseguì esperienze con diverse quantità dei due prodotti.

a) Feci bollire a ricadere gr. 3 di alcool con gr. 0,3 di sale per 4 ore e riottenni l'alcool inalterato.

b) Impiegai per gr. 3 di alcool, gr. 1 del sale e feci bollire per 4 ore: trattando il prodotto della reazione con acqua e distillando l'olio separatosi, ottenni una porzione principale, circa tre quinti, che distillò tra 120-130° e ridistillata passò a 125° ed era octene; poi la temperatura salì rapidamente e sino a 198° raccolsi circa un quinto del liquido che conteneva octene assieme con alcool, e rimase una piccola porzione di liquido che bollì irregolarmente al di sopra di 190°; ma nessuna traccia di etere.

c) Feci bollire a ricadere gr. 3 di alcool e gr. 3 di sale per 5 ore; l'olio separato col lavaggio con acqua distillò tra 122-125° in massima parte e rimase nel palloncino circa un quarto di liquido, che passò irregolarmente senza alcun'altra fermata sino a 360°. Anche in queste condizioni si formò quindi octene, assieme a piccola quantità di suoi polimeri.

5. Con *solfato di zinco*. — Feci bollire a ricadere gr. 3 di alcool con gr. 0,3 di sale cristallizzato e polverizzato per 2 ore e riottenni l'alcool inalterato.

Nelle esperienze descritte i due alcoli etilico e ottilico si sono comportati analogamente rispetto ai sali impiegati, eccetto differenze nel rendimento.

Nei due saggi seguenti si comportano invece in modo diverso.

6. Con *cloruro stannoso*. — a) Impiegai gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale e feci bollire a ricadere per 2<sup>h</sup>, 40'. Avvenne subito eliminazione di acqua con crepito. Dopo raffreddamento decantai il liquido e lo distillai: ottenni il 50 % di alcool inalterato e 50 % di etere p. e. 284°.

b) Volli vedere se riscaldando questo miscuglio soltanto sino a 176°, temperatura d'ebollizione dell'alcool etilico, fosse avvenuta eterificazione. Difatti dopo 4 ore di riscaldamento a bagno d'olio a 176° ottenni circa il 30 % di etere ottilico e il resto alcool.

7. Con *solfo ferroso ammonico*. — a) Impiegando per gr. 3 di alcool gr. 0,3 di sale e facendo ricadere per un'ora e mezza, riottenni l'alcool inalterato.

b) Impiegando invece per gr. 3 di alcool gr. 1 del sale e facendo bollire a ricadere per 4<sup>h</sup> 30', ottenni un terzo del liquido come alcool inalterato e due terzi di etere p. e. 284°

c) Riscaldando un miscuglio preparato come nel caso precedente soltanto sino a 176° a bagno d'olio per 4 ore, ottenni circa il 35 % di etere.

8. Con *cloruro rameico*. — a) Impiegai per gr. 3 di alcool gr. 0,3 di sale cristallizzato e feci bollire per 1<sup>h</sup> 40'; decantato il liquido riottenni la massima parte dell'alcool inalterato e soltanto per le ultime gocce la temperatura salì sino a 220°.

b) Impiegando invece per gr. 3 di alcool gr. 1 di sale e facendo ricadere per 3<sup>h</sup> 40' ottenni circa il 20 % di etere.

A differenza quindi del solfato, il cloruro rameico eterifica molto lentamente l'alcool ottilico.

9. Con *cloruro di magnesio*. — Riscaldando all'ebollizione gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale per 2<sup>h</sup> riottenni l'alcool inalterato.

10. Con *cloruro di alluminio*. — Impiegando al solito per gr. 3 di alcool gr. 0,3 di sale e facendo bollire a ricadere per 2<sup>h</sup>, 40', riottenni l'alcool inalterato; soltanto per le ultime gocce la temperatura salì sino a 205°.

Vedremo che anche rispetto agli alcoli aromatici il cloruro di alluminio si mostra poco energico nell'eterificarli.

11. Con *solfo di nickel*. — Nel solito rapporto di gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale a ricadere per 1<sup>h</sup>, 40' l'alcool rimase inalterato.

Riassumendo, quindi, eterificano con una certa rapidità l'alcool ottilico all'ebollizione a pressione ordinaria, anche nel rapporto di 1:10 di alcool, il solfato di rame anidro, il cloruro ferrico e il solfato stannoso; più lentamente e con maggiore quantità di sale il cloruro stannoso, il solfato ferroso ammonico e il cloruro rameico: non l'eterificano invece il solfato di nichelio, di zinco e i cloruri di magnesio e di alluminio.

In tutte le reazioni positive l'alcool ottilico si mostra nettamente più sensibile all'azione dei sali dell'ettilico.

L'etere ottenuto coi vari processi si purifica molto facilmente per ripetute distillazioni frazionate. Ne ho trovato il punto d'ebollizione superiore a quello dato finora, cioè 286-287°.

Se si fa ricadere sul sodio, anche in corrente d'idrogeno, subisce in piccolissima parte la decomposizione in octane e aldeide ottilica; avviene quindi che ridistillato incomincia a bollire a circa 125°, ma la temperatura sale rapidamente e le prime frazioni hanno acquistato la reazione aldeidica rispetto al nitrato d'argento ammoniacale, reso sensibile con potassa, che il prodotto primitivo non aveva.

Quest'etere era stato preparato da Moeslinger <sup>(1)</sup>, e in seguito da Dobriner <sup>(2)</sup>, con la solita reazione di Williamson; ma oltre il rendimento scarso che si ottiene,

<sup>(1)</sup> Bulletin de la Société chimique, 27 (1877) 269.

<sup>(2)</sup> Loc. cit.

riesce difficile la preparazione dell'ioduro di ottilico; poichè nell'azione dell'iodio e del fosforo sia amorfo che ordinario sull'alcool ottilico si forma un miscuglio di diversi corpi tra i quali anche l'etere.

## IX.

### Alcool cetilico.

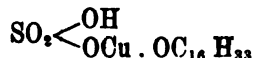
Ho eseguito su quest'alcool diverse esperienze non solo per studiarne il comportamento rispetto ai sali, parallelamente agli omologhi inferiori; ma perchè sperava, essendo solido a temperatura ordinaria anche l'etere, si potesse prestare più di tutti alla separazione degli alcoolati. Ho detto avanti che non riuscii ad isolarne alcuno, ma soltanto a svelarne la presenza. L'esperienze furono tutte eseguite a 200°, eccetto una a 344° con solfato di rame, riscaldando il miscuglio intimo ben triturato, dell'alcool e del sale a bagno di paraffina e dentro tubi da saggio un po' larghi, ma corti per rendere più facile la sfuggita dell'acqua che si eliminava. Il termometro immerso nella massa serviva anche per agitarla sempre ed evitare la separazione del sale, che in alcuni casi può succedere quasi completa.

1. Con *solfato di rame anidro*. — a) Riscaldai una molecola del sale (gr. 1,60) con una dell'alcool (gr. 2,42) alla temperatura d'ebollizione di questo (344°): il solfato venne ridotto in gran parte sino a rame metallico e ottenni quasi esclusivamente acido palmitico, che, cristallizzato dall'alcool, fuse a 62-63°.

b) Riscaldai il miscuglio fatto come sopra soltanto sino a 200°. A 130° incominciò a svilupparsi acqua e la massa fusa aveva reazione acida, a 180°-200° divenne oscura. Continuai a riscaldare a questa temperatura per 20' sino a che cessò quasi del tutto l'eliminazione dell'acqua. Col raffreddamento ottenni una massa solida, abbastanza friabile per poterla levare dal tubo raschiandola con una bacchetta. Cristallizzato da alcool a 98 % fornì circa il 40 % di etere cetilico p. f. 56-57° e il resto alcool inalterato.

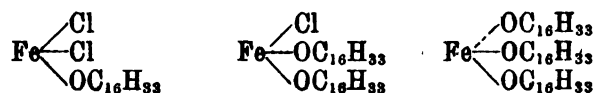
È degno di menzione il comportamento del sale rimasto indisciolto nell'alcool: esso si disciolse quasi completamente a temperatura ordinaria nell'acqua, però la soluzione filtrata, da principio limpida, a poco a poco s'intorbidò col riposo perchè in seno alla massa si formarono delle scagliette cristalline: l'intorbidamento avvenne poi subito, riscaldando all'ebollizione; la sostanza che precipitava a questa temperatura, oleosa a caldo, solidificava col raffreddamento. Per la quantità estremamente piccola però che se ne forma non riuscii a purificarla.

Così come fu ottenuta, fuse a 40-45°, e ritengo perciò sia alcool cetilico, di cui si spiega facilmente la formazione ammettendo che assieme al solfato di rame esisteva in piccolissima quantità un sale di questa costituzione:

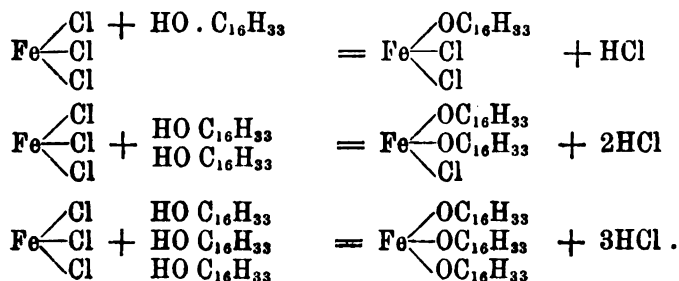


il quale per idrolisi subì la scissione in: solfato di rame, rimasto in soluzione, e alcool cetilico, che precipitò.

2. Con *cloruro ferrico*. — Eseguì con questo sale molte esperienze, dirette allo scopo d'isolare qualcuno degli alcoolati:



e impiegai quindi successivamente per una molecola di sale (gr. 1,63) una molecola (gr. 2,42) e poi due (gr. 4,84) e poi tre (gr. 7,26) di alcool a diverse temperature, che variavano tra 150-200° secondo le equazioni:



Osservai che, appena la massa fondeva, incominciava a svilupparsi acido cloridrico e a circa 100° abbondantemente in veri torrenti; e mentre con gli ultimi due miscugli la massa restava sempre fusa sino a 200°, nel primo invece fondeva a circa 50°, ma a 105-110° diventava pastoso, quasi solido in modo che si poteva capovolgere il tubo senza che nulla cadesse, e continuando a riscaldarlo a 160° ridiventava più molle. Però trattando sia il prodotto che si era rappreso a 110°, sia quello ottenuto riscaldando sino a 200° con diversi solventi organici, non riuscì a separare altro che etere cetilico; i solventi indifferenti come l'etere, la benzina, la ligroina anidri scioglievano facilmente tutti i prodotti, lasciando il sale inorganico; e soltanto dall'etere si otteneva, dopo parziale evaporazione del solvente, un prodotto mal cristallizzato, sporco, di colorito rosso oscuro, il quale conteneva tracce di materiale inorganico e fondeva irregolarmente tra 50-60°; dagli altri nulla di aspetto cristallino anche con un riposo prolungato: aggiungendovi però dell'alcool assoluto precipitava subito etere cetilico cristallino p. f. 52-57°, che ricristallizzato da alcool fondeva a 56-57°.

Trattando invece i prodotti primitivi delle diverse reazioni con alcool assoluto all'ebollizione e ripetute volte, si otteneva subito nelle varie frazioni un prodotto cristallizzato in bellissime scagliette madreperlacee. Quelle che si depositavano dalla prima e seconda estrazione erano di un bel colorito giallo dorato; agitandole con acqua anche all'ebollizione, non vi cedevano nè ferro, nè cloro; ma bruciate lasciavano uno scarso residuo il quale, disciolto in acido nitrico, dava la reazione dell'uno e dell'altro elemento. Sebbene in piccola quantità, incominciava a fondere a 54° e sino a 200° non era ancora fuso del tutto; ma se si ritornava a cristallizzare una seconda volta dall'alcool assoluto, forniva esclusivamente scagliette bianche p. f. 57° e rimaneva sul filtro un po' di sostanza inorganica che, disciolta in acido nitrico, conteneva ferro e cloro. Le altre frazioni fornirono scagliette bianche splendite p. f. 57° di etere cetilico puro. Dopo avere esaurito il prodotto principale della rea-



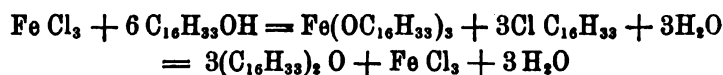
zione con alcool assoluto rimaneva una sostanza bruna, la quale non si scioglieva nell'acqua anche bollente e non vi cedeva nè ferro, nè cloro: si ottenevano questi invece dopo la combustione della sostanza; la quale però, bollita con acido solforico non forniva etere cetilico; non si poteva quindi considerare come un miscuglio di alcoolati, ma come prodotti resinosi che contenevano del materiale inorganico.

Nelle acque madri alcooliche constatai la presenza del cloruro di cetile scacciando a bagno maria il solvente: rimase un olio che in soluzione eterea lavai con acqua contenente potassa sino ad eliminazione completa del cloro ionico; bruciandone in seguito una frazione con ossido di calcio, ottenni abbondante precipitato di cloruro d'argento. Il cloruro di cetile è stato descritto come olio p. e. 289°.

Non essendo riuscito ad isolare gli alcoolati, tentai di dimostrare la formazione per via indiretta, trattando a ricadere il prodotto che si rapprende a 110° con ioduro di etile, per cercare di prepararne etere etilcetilico.

Scacciato l'ioduro di etile, usato in eccesso, lavai il prodotto della reazione con acqua all'ebollizione e lo cristallizzai dall'alcool a 98 %: raccolsi tre frazioni di prodotto male cristallizzato in scaglette di consistenza pastosa, di colorito rosso oscuro, che fusero irregolarmente tra 20-50°: era un miscuglio di etere etilcetilico che fonde a 20°, e di etere bicetilico il quale a 110° si era già formato, come potei constatare direttamente cristallizzando dall'alcool il prodotto rappreso a 110°.

Dirò finalmente che, anche impiegando per una molecola di cloruro ferrico (gr. 0,82) 6 molecole di alcool cetilico (gr. 7,26) secondo l'equazione:



e riscaldando per pochi minuti sino a 200° ottenni etere cetilico con rendimento quasi teorico, ciò che dimostra la sensibilità di quest'alcool rispetto al reattivo.

3. Con *solfato stannoso*. — Anche sull'alcool cetilico questo sale si mostrò tra i più energici: ne bastarono piccole quantità per provocare l'eterificazione completa, con prodotto che si ottiene puro fin dalla prima cristallizzazione.

Impiegai per gr. 2,42 (1 mol.) di alcool, gr. 0,58 di sale ( $\frac{1}{4}$  di molecola). Lo sviluppo di vapore acqueo incominciò a 120°, la massa fusa aveva reazione acida e a 190° divenne un po' oscura. Riscaldai per 20' tra 180-200° e, dopo raffreddamento, cristallizzai una volta da alcool a 98°. L'etere così ottenuto in bellissime scaglette bianche madreperlacee, fuse a 57°. Il sale rimasto non disciolto nell'alcool, si disciolse solo in parte nell'acqua, dando la reazione dei sali stannosi. Ma da questa soluzione, nè col riposo nè col riscaldamento precipitò sostanza organica, a differenza del prodotto ottenuto col solfato di rame.

4. *Cloruro di zinco*. — Riscaldai gr. 2 di alcool con gr. 0,2 di sale a 190-200° per un'ora e mezza: ottenni piccolissima quantità di etere cetilico.

5. Con *solfato di zinco*. — Nelle condizioni dell'esperienza precedente ottennai una quantità un po' maggiore di etere cetilico.

6. Con *cloruro stannoso*, il 30 %.

7. Con *cloruro ramico*, il 15 %.

8. Con *solfato ferroso ammonico*, tracce.

9. Con *solfato di nichel*, pure tracce.

10. Con *cloruro di magnesio* non se ne forma; e finalmente con *cloruro di alluminio*, riscaldando, il miscuglio divenne denso e nello sviluppare acido cloridrico e acqua si rigonfiò, sollevando molta schiuma, tanto che fui costretto a togliere spesso il tubo dal bagno. Il rendimento in etere fu però scarsissimo.

In tutte queste esperienze nei casi in cui si formò etere constatati pure, durante la reazione, lo sviluppo di acido cloridrico con i cloruri, e la reazione fortemente acida con i solfati.

Riassumendo, l'alcool cetilico si trasforma molto facilmente a 200° e anche prima, in etere per l'azione del solfato stannoso e del cloruro ferrico (ma come metodo di preparazione è da preferire l'uso del primo sale che fornisce prodotto puro fin dalla prima cristallizzazione); meno col solfato di rame anidro, ancor meno successivamente con cloruro stannoso e cloruro rameico. Il solfato di zinco, ferroso ammonico, nichel e i cloruri di zinco e di alluminio ne danno tracce, affatto il cloruro di magnesio.

L'etere cetilico si purifica con grandissima facilità dall'alcool a 96-99 %, dove non è molto solubile, mentre l'alcool vi si discioglie molto facilmente; e perciò sono riuscito a separare l'etere anche quando se n'erano formate delle tracce. È molto solubile invece in etere, benzina e ligroina, e da queste soluzioni l'alcool assoluto lo precipita cristallizzato. Si presenta in bellissime scaglette bianche, madreperlacee., di cui Fridau, che fu il primo a prepararlo con la reazione di Williamson, diede il p. f. 55°. Io ho trovato invece 57-58°. Ma in errore incorse questo chimico nell'asserire che distilla a 300°: se ciò fosse stato vero, avremmo avuto un'anomalia rispetto al fatto generale, mostrato avanti, che a partire dai termini a 4 atomi di carbonio, gli eteri hanno un punto d'ebollizione superiore a quello degli alcool corrispondenti.

Io ho trovato invece che l'etere cetilico puro, quando si riscalda in palloncino Erlenmeyer, incomincia a fornire piccola quantità di prodotto a circa 270° e sino a 300° il termometro sale con una certa lentezza e si riesce a raccogliere, non sempre come dirò, una o due gocce di distillato; ma da 300° la temperatura sale molto rapidamente sino al di sopra di 360°, riempiendo di mercurio quasi tutta la bolla superiore dei termometri ordinari con atmosfera di azoto.

Se si lascia raffreddare e si ritorna a riscaldare, si ripete il medesimo comportamento, e così avviene sempre per quante volte si ripeta la prova: si può in tal modo riuscire a raccogliere buona parte del prodotto tra 270-300°; anzi se si regola convenientemente la somministrazione del calore, si può ottenere una distillazione quasi completa e continua, restando ferma la temperatura tra 270-280°. Il prodotto che si raccoglie però non è omogeneo: esso consta di una parte solida, cristallizzata in squamette splendenti, e di un'altra sostanza che, a seconda della temperatura dell'ambiente, è liquida ovvero fonde al calore della mano; si riesce facilmente a separarle, facendo fondere quest'ultima, versando tutto su filtro, spremendo bene tra carta le squamette ed estraendo con etere l'olio della carta. Le squamette fondono a 58-59°, cioè da 1 a 2° al di sopra dell'etere cetilico, e questo fatto trasse in errore Fridau. Esse però riducono a caldo molto rapidamente il nitrato d'argento

(<sup>1</sup>) Beilstein, I, 300 (III Aufl).

ammoniacale, reso sensibile per l'aggiunta di un po' di potassa, mentre l'etere non lo riduce anche per ebollizione prolungata. Hanno quindi tutti i caratteri descritti da Kraft (1) per l'aldeide palmitica. L'olio, che si estrae con etere dalla carta, col raffreddamento solidifica e fonde a 20° e distilla a 270°: è cetane.

Possiamo quindi concludere che alla temperatura d'ebollizione del cetane (270°), l'etere cetilico si scinde completamente in questo idrocarburo e aldeide palmitica, secondo l'equazione:



Di questi due prodotti l'idrocarburo era stato ottenuto finora nel modo più facile per prolungata ebollizione dell'ioduro di cetile con zinco e acido cloridrico (2), oltre che con altri processi più costosi; e l'aldeide con la distillazione secca del palmitato e del formiato di calcio (3). Data però la grande facilità con la quale si può trasformare l'alcool cetilico in etere per mezzo del solfato stannoso, il metodo che io ho trovato è forse consigliabile per ottenere rapidamente i due prodotti.

Tentai pure di distillare l'etere cetilico a pressione ridotta usando l'apparecchio che ho descritto (4) e che riesce tanto utile in queste distillazioni frazionate. Costatai che sotto 2 cm. di mercurio di pressione, quasi appena il prodotto incomincia a bollire la temperatura sale rapidamente al di sopra di 360°. Però se si toglie il termometro e si distilla a quella pressione, passa alquanto etere inalterato, il quale sia immediatamente, dopo averlo spremuto tra carta, che dopo una sola cristallizzazione dall'alcool a 93 % fonde a 57-58° e così purificato non dà la reazione aldeidica.

### Serie aromatica.

Gli alcoli di questa serie sono molto più sensibili all'azione dei sali di quelli della serie grassa.

Ho lasciato compire le reazioni per l'alcool benzilico a ricadere all'ebollizione (207°) e per il cuminico o alla sua temperatura d'ebollizione (242°), o a 200°.

Tutti i sali impiegati erano puri e provenivano dalla fabbrica C. A. F. Kahlbaum.

#### I.

#### Alcool benzilico.

Impiegai alcool preparato o dall'aldeide pura, col metodo di Cannizzaro, o dal toluene, usando la frazione p. e. 206-207°. Prima di adoperarlo, bruciandone un po' con ossido di calcio, mi assicurai che non conteneva cloro.

(1) Berichte XIII, 1416.

(2) Beilstein, I, 106 (III Auf.).

(3) Kraft, l. c.

(4) Gazzetta Chimica Italiana, 1899, II, 355.

L'azione che vi esercitano alcuni sali è quasi istantanea, ed è necessario usare tracce di questi su molto alcool, affinché si possa riuscire ad ottenere l'eterificazione; se si riscalda un po' più a lungo o si adopera maggiore quantità di sostanza inorganica, invece dell'etere si ottengono dei miscugli di prodotti di condensazione di aspetto resinoso, a punto d'ebollizione molto elevato, dai quali nulla si riesce a ricavare di definito. Con altri sali invece occorrono perfino delle ore d'ebollizione, affinché si possa ottenere una certa quantità di etere; ve ne hanno di quelli finalmente i quali non esercitano alcun'azione.

Determinare quindi le norme caso per caso è stato il compito di questa parte del lavoro e nell'esporlo raggrupperò lo studio delle reazioni secondo la velocità diversa con la quale si compiono.

A — GRUPPO DEI CORPI CHE ETERIFICANO MOLTO RAPIDAMENTE  
L'ALCOOL BENZILICO.

Ascrivo a questo gruppo tutti quei sali o altri corpi inorganici per i quali, affinché si possa riuscire ad ottenere l'etere, è necessario impiegarne soltanto tracce su molto alcool e riscaldare per pochi minuti.

1. *Cloruro ferrico*. — a) Mescolai gr. 5 di alcool e gr. 0,1 di sale e riscaldai all'ebollizione a pressione ordinaria per dieci minuti. Avvenne subito eliminazione di acqua con forte crepitio. Col raffreddamento trovai un liquido scorrevole, contenente in seno un po' di sostanza solida bruna, assieme a goccioline d'acqua. Decantai e distillai: passarono poche gocce, compresa l'acqua, fino a 195°, e in queste constatai con la fenilidrazina la presenza di aldeide benzoica<sup>(1)</sup>, e, bruciandone un po' con calce, quella di cloro non ionico e quindi di cloruro di benzile — ugualmente poche sino a 240°, la temperatura continuò a salire sempre rapidamente e tra 285-300° distillarono i quattro quinti del totale come liquido denso, incolore, di odore di mandorle amare. Questa frazione ridistillata, fornì quasi esclusivamente etere benzilico p. e. 294-296°. Nel palloncino rimase uno scarsissimo residuo, bollente al di sopra di 300°.

b) Impiegai in questa seconda esperienza per la medesima quantità di alcool gr. 0,5 del sale; appena questo venne a contatto dell'alcool, si sentì come un sibilo e si sviluppò discreta quantità di calore: l'alcool si colorò subito in giallo rossastro e il sale si rapprese in una massa rosso-bruna; ciò era avvenuto anche col primo miscuglio, ma in modo poco sensibile. All'ebollizione nulla di diverso dalla prima esperienza. Dopo cinquanta minuti, lasciando raffreddare, si formò una massa solida abbondante e un liquido di colorito rosso oscuro, che decantai e cercai di distillare: si sollevò subito molta schiuma e, passata l'acqua, la temperatura salì, senza alcuna sosta sino a 240°; per quanto abbia insistito, null'altro distillò e la massima parte del prodotto rimase nel pallone. Soltanto quando riscaldai fortemente a fuoco diretto, ritornò a bollire, ma il mercurio salì allora rapidamente al di sopra di 360°.

(<sup>1</sup>) Quest'aldeide e il toluene, essendo prodotti di scissione dell'etere, si ottengono in piccola quantità in tutte le reazioni in cui questo si forma; tralascierò quindi di farne cenno in ogni caso.

In queste condizioni quindi avvengono condensazioni più complesse della semplice eterificazione.

c) Volli studiare la sostanza che si forma quando i due corpi vengono a contatto. A questo scopo su gr. 15 di alcool, contenuti in una boccetta a collo largo e fondo spesso, versai a poco a poco gr. 5 di sale, cercando di evitare un troppo brusco riscaldamento e pestando con una grossa bacchetta di vetro i grumi rosso bruni che subito si formavano. La temperatura salì sino a 50°. Filtrai rapidamente alla pompa a riparo dell'umidità: la parte liquida, distillata, fornì cloruro di benzile, poca aldeide benzoica, e alcool inalterato; il residuo solido, spremuto tra carta e disseccato nel vuoto su acido solforico e paraffina, presentò il seguente comportamento: fuse irregolarmente e non del tutto, si sciolse in piccola parte in acqua a freddo e all'ebollizione, anche acidulando con acido cloridrico; così pure nell'alcool assoluto, dal quale nulla cristallizzò col riposo. Identico comportamento ebbe con gli altri solventi organici.

Non essendo riuscito pertanto a separarne alcun prodotto definito, cercai di dimostrare indirettamente se conteneva degli alcoolati di ferro, facendone ricadere gr. 4 con altrettanto peso di ioduro di etile per 4 ore: constatai la formazione di ioduro di benzile, perchè ne bastano tracce per irritare violentemente gli occhi; ma per la scarsa quantità di liquido raccolto tra 170-200°, non posso affermare, nè negare, che si sia formato etere etilbenzilico. Ottenni questo prodotto invece nella esperienza seguente:

d) Mescolai gr. 20 di alcool e gr. 2 di cloruro ferrico, vi aggiunsi gr. 10 di ioduro di etile e riscaldai a ricadere per 4 ore. Scacciato l'eccesso di ioduro, raccolsi piccola quantità di liquido, compresa l'acqua, sino a 160°, discreta quantità tra 160-200°, alquanto alcool inalterato, quindi la temperatura continuò a salire al di sopra di 210°, e, mentre il prodotto che distillava irritava violentemente gli occhi e conteneva iodio non ionico, per la presenza di ioduro di benzile, si arrivò a 290° e sino a 300° raccolsi un po' di etere. Non fu possibile purificare per distillazione frazionata la porzione raccolta tra 170-200°, quantunque abbia ripetuto la preparazione per lavorare con maggior quantità di prodotto: essa, come mi accorsi con alcuni saggi, oltre l'etere etilbenzilico (p. e. 185°) che cercava, conteneva aldeide benzoica (p. e. 179°), cloruro di benzile (p. e. 176°) e ancora un po' di alcool inalterato (p. e. 207°). Pensai quindi di trattare tutto in soluzione acetica con fenilidrazina all'ebollizione per 3 ore; separai per filtrazione il liquido dal precipitato solido ottenuto, diluii con acqua il filtrato, estrarli con etere, lavai questa soluzione con soluzione di carbonato sodico per asportare l'acido acetico e quindi con acqua, disseccai con cloruro di calcio e distillai. Riuscii a questo modo a raccogliere piccola quantità di liquido, p. e. 188-186°, che non conteneva cloro e non dava quasi affatto precipitato con fenilidrazina: era etere etilbenzilico. Ho dato innanzi l'interpretazione di questo risultato.

2. *Cloruro di zinco.* — a) Feci bollire gr. 5 di alcool con gr. 0,15 di sale fuso e polverizzato per 40': il liquido si colorò in giallo rossastro e si ebbe il solito crepitio con sussulti energici; decantato, fornì il 60 % di etere benzilico, p. e. 294-297°,

assieme ai suoi prodotti di scissione e a piccola quantità di cloruro di benzile, e poco prodotto bollente al di sopra di 300°. Rimase poco alcool inalterato.

b) Impiegai in questa seconda esperienza per gr. 5 di alcool gr. 0,5 di sale e feci bollire per un'ora. A caldo si ebbero i soliti fatti di eliminazione d'acqua, sussulti e crepitio, ma la massa si mantenne liquida; a freddo invece si rapprese tutto, eccetto qualche gocciolina di acqua, in una sostanza gialla quasi solida. Per decantarla fui costretto a farla fondere, e quindi tentai di distillarla: incominciò a ringonfiarsi e a spumeggiare e nulla passava. L'acqua non vi arrecò alcuna modificazione anche a caldo, e da nessun solvente organico riuscii ad ottenere prodotti cristallizzati.

È degno di nota che questo sale, mentre riesce inattivo a 200°, come abbiamo visto, sugli alcoli alifatici alla concentrazione del 10 e anche del 20 %, su questo agisce molto energicamente: lo eterifica se impiegato in piccola quantità, ma con la concentrazione del 10 % provoca condensazioni più complesse.

3. *Cloruro stannoso*. — Si comportò come i due cloruri precedenti.

a) Impiegando per gr. 5 di alcool gr. 0,1 di sale e facendo bollire per 15' ottenni 80 % di etere, oltre il solito cloruro di benzile e i prodotti di scissione.

b) Impiegando invece per gr. 5 di alcool gr. 0,5 di sale e facendo bollire pure per 15', si ebbero sussulti molto violenti e col raffreddamento tutto si rapprese in una massa quasi solida, gialla, simile a quella ottenuta col cloruro di zinco.

4. *Cloruro stannico*. — Si comportò come il sale stannoso: con gr. 5 di alcool, gr. 0,1 di sale, facendo bollire per 10', ottenni 70 % di etere; impiegando invece gr. 0,5 di sale si formò il solito prodotto giallo quasi solido.

5. *Solfato stannoso*. — Con questo sale riuscii a preparare l'etere, soltanto quando ne impiegai gr. 0,05 per 5 di alcool e feci ricadere per soli 5'. Usandone quantità maggiori e facendo bollire più a lungo, ottenni sempre più prodotti di condensazione resinosi, e anche prima di arrivare al solito rapporto di 0,5 per 5 di alcool si formarono questi esclusivamente.

È degno di nota poi il fatto, come ho dimostrato nella parte teorica di questa Memoria, che a differenza dell'acido cloridrico, anche l'acido solforico e l'anidride fosforica si comportano così energicamente sugli alcoli aromatici.

6. *Acido solforico*. — a) Versai su gr. 10 di alcool gr. 0,14 di acido del commercio e riscaldai a ricadere per un'ora. Quando i due corpi vennero a contatto, si formarono subito dei fiocchi biancastri; all'ebollizione il liquido si colorò in giallo e incominciò l'eliminazione di acqua con crepitio e violenti sussulti. Nulla di nuovo a freddo. Distillando ottenni circa il 60 % di etere, assieme a poco prodotto bollente al di sopra di 300°, il resto alcool inalterato.

b) Volsi cercare se nell'azione di quest'acido concorressero le tracce di metalli, e specialmente di ferro che l'acido del commercio sempre contiene; impiegai per gr. 5 di alcool pure gr. 0,5 di acido solforico puro in apparecchio del tutto pulito. Dopo tre minuti di riscaldamento la massa divenne molto densa, e la lasciai quindi raffreddare: allora tutto si rapprese nella solita massa gialla quasi solida.

L'acido solforico quindi agisce con energia sull'alcool benzilico, indipendentemente da ogni traccia di metallo.

7. *Anidride fosforica*. — Su gr. 3 di alcool versai gr. 0,04 di anidride: arrivata questa a contatto dell'alcool, diede il noto sibilo di ferro rovente immerso in acqua; ma non si disciolse. Riscaldando a ricadere il liquido divenne giallo e si ebbe soluzione completa: da principio l'ebollizione era calma e il crepitio leggero; ma divenne tosto tumultuosa con forti sussulti. Sospesi di riscaldare dopo 40'. Distillando, ottenni circa il 70 % di etere e un residuo resinoso, bollente al di sopra di 300°, poco abbondante. Rimase poco alcool inalterato.

B. — GRUPPO DEI CORPI CHE ETERIFICANO RAPIDAMENTE  
L'ALCOOL BENZILICO.

Annovererò in questo secondo gruppo i sali o altri corpi inorganici, i quali compiono il fenomeno in poco meno di un'ora e si possono usare nel rapporto del 10 % di alcool.

8. *Cloruro rameico*. — Versando gr. 0,5 di sale cristallizzato su gr. 5 di alcool, vi si disciolse in buona parte anche a freddo, colorandolo in giallo verdastro; facendo ricadere per un'ora, all'ebollizione nulla notai, eccetto il solito crepitio ed eliminazione di acqua. Dopo raffreddamento decantai e distillai: raccolsi poco (compresa l'acqua) sino a 220°, la temperatura continuò a salire rapidamente e tra 280°-300° passarono circa quattro quinti del liquido che ridistillato fornì etere benzilico puro p. e. 293-296°, col rendimento di circa il 75 %. Rimase uno scarsissimo residuo bollente al di sopra di 300°.

Il sale, di colorito verdastro, trattato con acqua, non si disciolse completamente nè a freddo, nè a caldo; si disciolse invece aggiungendo un po' di acido cloridrico o nitrico. Si era quindi formato sale basico.

Nella frazione raccolta al di sotto di 220° constatai al solito modo la presenza di piccola quantità di cloro non ionico e quindi di cloruro di benzile.

9. *Cloruro d'alluminio*. — Impiegai gr. 4,5 di alcool e gr. 0,15 di sale polverizzato e feci ricadere per 10'. Notai subito all'ebollizione forte crepitio.

Il liquido dopo raffreddamento era di colorito giallo oscuro e conteneva delle goccioline di acqua assieme a poca sostanza solida polverulenta. Decantai e distillai: raccolsi circa un quinto del totale compresa l'acqua, sino a 195°, tre quinti tra 195-220° e un quinto solo tra 220-300°.

Ridistillando ottenni alcool ed etere benzilico in questi due ultimi rapporti.

Contrariamente a quanto si poteva ritenere, l'eterificazione avviene quindi lentamente, e, perchè possa essere completa, è necessario far bollire più a lungo o aumentare la quantità del sale; ma io non ho ripetuto l'esperienza.

Constatai nella prima frazione, al solito, piccola quantità di cloruro di benzile.

10. *Tricloruro di antimonio*. — Eseguì due esperienze: nella prima feci agire gr. 5 di alcool con gr. 0,15 di tricloruro a ricadere per 20'. La soluzione, da principio limpida, dopo 5' conteneva fiocchi bianchi e si era colorata in giallo chiaro. Non notai crepitio. Col raffreddamento osservai che il liquido conteneva in sospensione una sostanza gelatinosa, lo decantai e lo distillai: fornì poche gocce sino a 195°, circa tre quarti tra 195-220° e un po' meno di un quarto tra 220-300°. Quest'ul-

tima e un po' la precedente, fornirono etere benzilico p. e. 294-296° con rendimento di circa il 29 %. Nella prima frazione constatai la presenza di cloruro di benzile.

b) In quest'altra esperienza trattai gr. 5 di alcool con gr. 0,5 di tricloruro all'ebollizione per 50': il miscuglio diventò denso e schiumeggiava e col raffreddamento si rapprese in una massa rossastra, poco solubile in alcool, facilmente nella benzina, dando una soluzione rosso oscura, dalla quale però nulla cristallizzò anche dopo un lungo riposo.

11. *Protocloruro di zolfo*. — Impiegai gr. 4 di alcool e gr. 0,10 di protocloruro e feci ricadere per 18'. Nulla notai a caldo, eccetto il solito crepitio: distillando il liquido ottenuto, che era di colorito giallo, torbido, ottenni circa il 45 % di etere, e un po' più di alcool inalterato, oltre la solita piccola quantità di cloruro di benzile, e pochi prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 300°.

12. *Solfato di rame*. — Ho detto che fu appunto l'azione esercitata da questo sale sull'alcool benzilico che mi condusse a questo studio generale dell'eterificazione. Essendo stato quindi il primo sale cimentato, ho eseguito numerose esperienze per fissare le condizioni più adatte per determinare il fenomeno. Ne descriverò alcune e un po' più estesamente del solito.

a) Con *sale anidro*. — Aggiunsi a gr. 100 di alcool benzilico circa gr. 15 di sale, al pallone attaccai un allunga a bolle con reticelle di platino da distillazioni frazionate e riscaldai a bagno di lega metallica.

Quando si raggiunsero circa 200° incominciò a svilupparsi grande quantità di acqua e, cessata questa, finì anche di passare prodotto. Fui costretto perciò a decantare in un altro pallone, facendovi cadere il meno possibile di sale e ritornai a riscaldare, ma a fuoco nudo.

La temperatura salì rapidamente sino a 280° e tra 290-305° passò la massima parte come liquido limpido incolore. Una piccola frazione bollì a temperatura più elevata sino a 340°: ma, ritornando a distillarla, fornì anch'essa abbondantemente prodotto p. e. 290-305°.

Questa frazione, ridistillata frazionatamente parecchie volte, diede piccola quantità di prodotto che bolliva tra 100-120° e conteneva, assieme ad acqua, toluene; un'altra piccola quantità, quasi uguale alla precedente a p. e. 170-185°, che conteneva aldeide benzoica, come mostrò, oltre l'odore, la formazione istantanea di benzalfenilidrazone, aggiungendovi poche gocce di soluzione acetica di fenilidrazina; la frazione principale bollì tra 294-296° ed era etere benzilico.

b) Impiegai gr. 10 di alcool e gr. 0,1 di sale anidro e feci ricadere per 4 ore. La reazione si svolse ugualmente con formazione abbondante di etere; anzi siccome tenni per molto tempo a ricadere, si formò assieme notevole quantità di altri prodotti di condensazione a p. e. superiore a 300°.

c) Disciolsi gr. 3 di alcool in c. c. 10 di benzol anidro, vi aggiunsi gr. 3 di sale anidro e feci bollire per due ore: lavando con acqua e scacciando il solvente riottenni tutto l'alcool inalterato (1).

(1) Schickler invece trattando l'alcool benzilico in soluzione benzolica con anidride fosforica



d) Con *solfato di rame cristallizzato*. — Impiegai gr. 3 di alcool benzilico e gr. 0,3 di sale polverizzato e feci ricadere per un'ora. Vicino alla temperatura di ebollizione il sale diventò quasi bianco; distillando frazionatamente ottenni circa il 50% di etere benzilico, pochi prodotti bollenti al di sopra di 300° e il resto alcool inalterato.

13. *Solfato di alluminio*. — Feci bollire gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale: ottenni il 60 % di etere, pochi prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 300° e il resto alcool inalterato.

D. — GRUPPO DEI CORPI CHE ETERIFICANO LENTAMENTE  
L'ALCOOL BENZILICO.

Comprenderò in questo gruppo quei sali o altre sostanze inorganiche le quali compiono l'eterificazione in più di un'ora.

Dirò rapidamente i risultati ottenuti e per brevità non mi fermerò a descrivere il comportamento dei singoli miscugli mentre ricadevano o alla distillazione, a meno che non ci fossero dei fatti speciali degni di menzione.

14. *Anidride arseniosa*. — Alcool gr. 5 e anidride gr. 0,5 a ricadere per 1<sup>h</sup>, 20'. Ottenni piccolissima quantità di etere benzilico e il resto alcool.

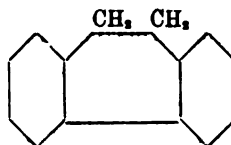
L'anidride durante la distillazione del prodotto, quando si arrivò a temperatura superiore a 210°, si ridusse in parte in arsenico metallico, mentre prima era rimasto apparentemente di aspetto inalterato.

15. *Acido cloridrico*. — Alcool gr. 5, acido cloridrico fumante gr. 1 a ricadere per 5 ore: ottenni circa il 55 % di etere assieme a un po' di cloruro di benzile: il resto alcool e pochi prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 300°.

16. *Monocloruro di iodio*. — Alcool gr. 5 e monocloruro di iodio due gocce a ricadere per 1<sup>h</sup> e 25'. L'alcool si colorò subito in rosso bruno, ma prima che fosse entrato in ebollizione diventò incolore. Col raffreddamento ritornò rosso. Ottenni circa il 40 % di etere assieme a piccole quantità di cloruro e ioduro di benzile e di prodotti di condensazione superiore.

17. *Cloruro di magnesio*. — Alcool gr. 5 e sale cristallizzato gr. 0,5 a ricadere per 5 ore. Si formò piccolissima quantità di etere e tracce di cloruro di benzile, il resto alcool inalterato.

ottenne l'idrocarburo C<sub>14</sub> H<sub>12</sub> come corpo ben cristallizzato p. f. 27-28°, al quale attribui la formola:



Bulletin d. l. Soc. Chim. 1896 (XVI) 2038.

Rammenterò a questo proposito che Marussia Bakunin, in un interessante lavoro pubblicato nell'ultimo fascicolo della Gazzetta chimica italiana, pag. 340, ha descritto diversi altri fenomeni di disidratazione, ottenuti sempre per l'azione dell'anidride fosforica sulle soluzioni benzoliche di vari corpi o miscugli.

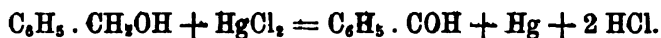
18. *Cloruro di cadmio*. — Alcool gr. 5 e gr. 0,5 di sale cristallizzato e polverizzato a ricadere per 5 ore: ottenni circa il 45 % di etere, e tracce di cloruro di benzile e il resto alcool. Quantunque l'azione si svolga lentamente, siccome non si ottengono che pochissimi altri prodotti di condensazione, si può ritenere questo sale come un buon eterificante.

19. *Cloruro mercurioso*. — a) Alcool gr. 3 e sale polverizzato gr. 0,8 a ricadere per 1<sup>h</sup> 10': ottenni circa il 25 % di etere.

b) Alcool gr. 4 e sale gr. 0,5 a ricadere per 5 ore: ottenni circa 80 % di etere, assieme sempre ad un po' di cloruro di benzile.

Quantunque il rendimento sia buono, la preparazione dell'etere, facendo uso di questo sale, non è da consigliarsi, poichè esso si discioglie in parte nel prodotto della reazione e passa nella distillazione; riesce pertanto difficile ottenere prodotto puro. Il medesimo inconveniente si riscontra per il sale mercurico.

20. *Cloruro mercurico*. — Alcool gr. 3 e gr. 0,5 di sale a ricadere per 30'. Appena incomincia a bollire, il liquido si annerisce: ottenni circa il 50 % di etere assieme ad un po' di cloruro di benzile e ad una quantità di aldeide benzoica superiore a quella che suole fornire sempre l'etere per decomposizione assieme a toluene. Il sale difatti si era ridotto in parte in calomelano e in parte in mercurio libero. Il cloruro mercurico quindi, mentre eterifica, agisce contemporaneamente come ossidante secondo l'equazione:



Lo stesso fatto abbiamo osservato col cloruro ferrico sugli alcoli della serie alifatica.

Credo bene far notare che i cloruri dei metalli del gruppo del magnesio, se si fa eccezione di quello di zinco, che, come abbiamo visto, eterifica molto rapidamente, esercitano la loro azione sull'alcool benzilico con velocità che cresce col crescere del peso atomico. Difatti col cloruro di magnesio si ottengono tracce di etere, con quelli di cadmio circa il 50 %, e coi due cloruri di mercurio un rendimento quasi teorico anche in minore quantità di tempo.

21. *Cloruro di cobalto esente da nickel*. — Alcool gr. 5 e sale gr. 0,5 a ricadere per 2<sup>h</sup> 30'. L'alcool si colorò subito in violetto. Col raffreddamento trovai attaccata attorno alle pareti del pallone una sostanza solida di colorito bluastrò, assieme a della sostanza bianco-sporca, di aspetto gelatinoso e il liquido torbido. Distillando, ottenni circa il 35 % di etere e un residuo a punto d'ebollizione superiore a 300°.

Il residuo solido del pallone si sciolse soltanto in parte nell'acqua sia a freddo che all'ebollizione e, acidificando con acido cloridrico, rimasero sempre pochi grumi bianchi di sostanza organica.

Questo sale quindi eterifica con una certa rapidità, però comincia a mostrare la tendenza a dare prodotti di condensazione più complessa, fatto che riscontreremo in modo spiccato nel cloruro di nickel.

22. *Cloruro di benzile*. — A scopo teorico, come ho detto avanti, volli anche studiare l'azione di questo corpo.

Feci bollire al solito a ricadere per 4 ore gr. 5 di alcool puro con gr. 0,6 di cloruro di benzile p. e. 175-176°.

Nulla notai durante la reazione eccetto il solito crepitio. Dopo raffreddamento filtrai su carta asciutta il liquido, che era di colorito rosso-bruno, e distillai: passò circa un settimo dell'intero sino a 195° (compresa l'acqua) e del rimanente un po' meno della metà tra 195-230° e il resto tra 240-300°, e rimase nel pallone uno scarsissimo residuo bruno bollente al di sopra di 300°. Ridistillate queste frazioni ottenni il 50 % di etere puro. Il comportamento è quindi paragonabile a quello dell'acido cloridrico e anche del cloruro di iodio.

In altro luogo di questa Memoria, dopo avere notato la grande differenza col cloruro ferrico e altri cloruri energici, ho dato l'interpretazione di questo fatto.

23. *Solfato di zinco*. — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 1<sup>h</sup> 30': ottenni circa il 70 % di etere e scarsissimo prodotto a punto d'ebollizione superiore a 300°; il resto alcool inalterato.

Il solfato di zinco è quindi un ottimo eterificante sia per velocità che per andamento della reazione.

Il residuo salino si sciolse quasi completamente nell'acqua bollente.

24. *Solfato di cadmio*. — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 3 ore: ottenni soltanto circa il 20 % di etere e il resto alcool.

Il sale si sciolse quasi completamente nell'acqua calda.

25. *Solfato ferroso*. — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 4<sup>h</sup> 30': ottenni circa il 40 % di etere. Il residuo salino non si sciolse completamente nell'acqua fredda o calda, bensì in acido solforico: si era quindi formato un sale basico.

26. *Solfato di cobalto esente da nichel*. — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 3 ore: ottenni circa il 55 % di etere, pochi prodotti di condensazione maggiore e il resto alcool inalterato.

Il residuo solido salino non si sciolse completamente nè nell'acqua fredda, nè nella calda e nemmeno per l'aggiunta di qualche goccia di acido solforico: come col cloruro di cobalto, resta sempre un po' di sostanza organica quasi solida, pochissimo solubile in alcool, più nella benzina.

27. *Solfato di nichel esente da cobalto*. — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 2<sup>h</sup>: ottenni circa il 60 % di etere.

Il residuo salino si sciolse in parte soltanto nell'acqua fredda, ma quasi completamente nella calda. A differenza quindi del cloruro, come vedremo, il solfato di nichel non dà quasi affatto prodotti complessi quasi solidi di condensazione; e può essere considerato come un buono eterificante.

Aggiungendo a quanto abbiamo osservato il comportamento del solfato di manganese, che descriverò in seguito, possiamo dire che i solfati dei metalli manganese, ferro, cobalto, nichel, rame, zinco — i quali fanno parte tutti del 3° periodo della classificazione naturale degli elementi, si seguono nell'ordine dato per grandezza di peso atomico e si comportano come bivalenti — esercitano sull'alcool benzilico una azione, che si va modificando a grado a grado col crescere del peso atomico. Difatti il solfato di manganese è inattivo, quello ferroso sì, ma lentamente, più rapidamente

attivi in ordine crescente sono quelli di cobalto, nichel e rame: qui troviamo l'apice della curva, perchè il solfato di zinco esercita la sua azione un po' più lentamente di esso.

Io ho studiato inoltre i seguenti solfati doppi:

28. *Solfato di manganese e ammonio*. — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per tre ore: ottenni circa il 20 % di etere.

Il residuo salino si disciolse tutto nell'acqua, anche a freddo.

29. *Solfato ferroso ammonico*. — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per due ore: ottenni circa il 45 % di etere e un po' di residuo a punto d'ebollizione superiore a 300°. Si formò inoltre una scarsa quantità di prodotto solido di condensazione più complessa, che constatai trattando il residuo solido con acqua bollente acidulata con acido cloridrico: era al solito di colorito giallo ed incristallizzabile.

30. *Solfato di cromo e potassio*. — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato e polverizzato gr. 0,3 a ricadere per due ore.

Col raffreddamento trovai, oltre il liquido giallo contenente delle goccioline di acqua, una sostanza solida in parte gialla e in parte bianca cinerea, alquanto gelatinosa. La distillazione diretta riusciva difficile a causa di molta schiuma che si sollevava e forti sussulti; fui costretto a lavare il prodotto con acqua e ad estrarre l'olio con pochissimo etere: ottenni circa il 30 % di etere, poco alcool e il resto prodotti di condensazione quasi solidi.

E. — SALI CHE PROVOCANO DELLE CONDENSAZIONI NELL'ALCOOL BENZILICO  
SENZA ETERIFICARLO.

Ho trovato soltanto i seguenti due sali in queste numerose ricerche, per i quali a differenza dei corpi molto rapidamente attivi, per quanto abbia modificato le condizioni sperimentali, non sono riuscito mai ad ottenere l'etere, bensì prodotti di condensazione quasi solidi e incristallizzabili.

31. *Cloruro di nichel esente da cobalto*. — Impiegai per gr. 5 di alcool gr. 0,5 di sale e in una prima esperienza feci bollire a ricadere per un'ora, in una seconda per 2<sup>h</sup>,30': ottenni sempre piccola quantità di sostanza gialla che si depositò sulle pareti del palloncino durante il riscaldamento; ma il liquido era tutto alcool benzilico, eccetto tracce di cloruro di benzile.

Impiegai in una terza esperienza gr. 4 di alcool e gr. 1 di sale e feci ricadere per 8<sup>h</sup>,30'. Si depositò sulle pareti la solita sostanza gialla, e dopo raffreddamento ottenni una massa gialla pastosa, quasi insolubile in acqua, parzialmente in acqua acidulata con acido cloridrico, quasi insolubile in alcool, poco in etere di petrolio e un po' più nella benzina — ma da nessun solvente si formarono cristalli.

32. *Ioduro di zinco*. — Alcool gr. 5 e sale cristallizzato gr. 0,75. A freddo l'alcool si colorò in rosso vinoso, a caldo si eliminò subito molta acqua e si ebbero sussulti così forti che dopo 40' fui costretto a sospendere di riscaldare. Dopo raffreddamento trovai soltanto un olio giallo che conteneva in fondo una grossa goccia di

acqua. Tentai di filtrarlo su carta asciutta, ma non vi riuscii, perchè molto denso. Alla distillazione, passata qualche goccia di acqua, che trascinò poca sostanza oleosa, incominciò a sollevarsi subito abbondante schiuma, che rese difficile continuare l'operazione, e dopo raffreddamento tutto si rapprese in una massa, che l'acqua bollente disciolse soltanto in piccola parte, lasciando una sostanza resinosa gialla.

In una seconda esperienza impiegai per gr. 5 di alcool gr. 0,1 di sale. Anche in questo caso a freddo l'alcool si colorò intensamente in rosso oscuro, che diventò più intenso col riscaldamento; ma ad un tratto si scolorò del tutto, per ritornare poi di nuovo a colorarsi in giallo. Sospesi l'ebollizione dopo 15'. Alla distillazione ottenni gran parte di alcool inalterato e un po' di prodotto giallo resinoso.

In una terza esperienza finalmente impiegai gr. 5 di alcool e gr. 0,2 di sale e riscaldai a 15': ottenni poco alcool benzilico inalterato e maggiore quantità di prodotto resinoso giallo.

F. — GRUPPO DEI SALI E ALTRI CORPI INORGANICI  
CHE NON MODIFICANO L'ALCOOL BENZILICO.

32. *Potassa*. — R. Meyer (<sup>1</sup>), che ne studiò l'azione, dice: « festes kali scheint ihn (l'alcool benzilico) auszugreifen; wenigstens beobachtet man, wenn man mit kali troeknet, die Bildung eines sehr hoch siedenden Körpers, und bei der Destillation bleibt eine krystallinische Substanz zurück ».

Quest'osservazione è inesatta e molto probabilmente è dovuta a tracce d'impurezze che conteneva la potassa da lui impiegata.

Io ho fatto bollire gr. 15 di alcool benzilico in presenza di gr. 5 di potassa del commercio o all'alcool, fusa anche da me in precedenza in crogiuolo di argento, in due esperienze per mezz'ora e in una terza per tre ore: col riscaldamento la potassa prima fuse, formando uno strato liquido sottostante all'alcool, che si andò colorando in giallo rossastro; all'ebollizione si ebbe un liquido quasi omogeneo di colorito giallo rossastro, il quale col raffreddamento si rapprese in una massa bianca, un po' giallastra.

Trattandola con acqua la soluzione si compì un po' lentamente e si separò un olio, che estrassi con poco etere. Questo era alcool benzilico p. e. 205-206°.

Acidificando la soluzione acquosa, ottenni acido benzoico soltanto.

33. *Ossido di sodio*. — Impiegai gr. 5 di alcool e gr. 1 di ossido di sodio tolto da un vaso dov'era contenuto da molti anni del sodio senza petrolio, e feci bollire per 2 ore: riottenni l'alcool benzilico e tracce di acido benzoico.

34. *Ossido di calcio*. — Nelle condizioni dell'esperienza precedente, adoperando ossido, che disidratavi prima, riscaldandolo in crogiuolo alla lampada ordinaria, e facendo bollire per 2 ore: riottenni l'alcool del tutto inalterato.

35. *Ossido di rame*. — Alcool gr. 5, ossido in polvere gr. 5 a ricadere per 2 ore: riottenni l'alcool.

(<sup>1</sup>) Berichte deut. Chem. Gesell. 1881, 2394.

36. *Ossido di zinco*. — Alcool gr. 5 e ossido gr. 5 a ricadere per 3<sup>h</sup>,15': riottenni ugualmente l'alcool inalterato.

37. *Idrato ferrico*. — Alcool gr. 3 e gr. 0,5 di idrato a ricadere per 2<sup>h</sup>,15': riottenni l'alcool.

38. *Idrato stannoso*. — Alcool gr. 5 e idrato gr. 0,8 a ricadere per 3 ore: riottenni pure l'alcool inalterato.

39. *Idrato di bismuto*. — Alcool gr. 3 e idrato gr. 0,3 a ricadere per 3 ore: durante l'ebollizione si depositò a raggi sulle pareti del pallone una sostanza oscura (bismuto libero). Dopo raffreddamento trovai un deposito solido, un po' voluminoso, grigio metallico, con tracce ancora di sostanza bianca e un liquido colorato apparentemente in bruno per la polvere di bismuto che conteneva in sospensione. Decantato distillò tra 190-207° e conteneva piccola quantità di aldeide benzoica; difatti, trattato con fenilidrazina diede uno scarso precipitato d'idrazone, ma non avvenne eterificazione. Quest'idrato agì dunque come ossidante.

40. *Anidride antimoniosa*. — Si comportò come l'idrato di bismuto, agì anche essa da ossidante, dando aldeide benzoica e riducendosi in antimonio libero. Io impiegai gr. 4 di alcool e gr. 0,4 di anidride, feci bollire per 1<sup>h</sup>,30' e riottenni l'alcool inalterato; però nel palloncino, nel quale distillai il prodotto della reazione, rimase qualche goccia bollente a temperatura superiore a 207°, che per la scarsa quantità non si riuscì a distillare. Ciò forse accenna una debole tendenza della sostanza ad esterificare.

41. *Bromuro potassico*. — Parti eguali in peso di alcool e di sale a bollire per 2 ore; l'alcool rimase inalterato.

42. *Solfato sodico anidro*. — Resi il solfato sodico del tutto anidro per mezzo della doppia fusione e impiegai parti eguali di alcool e di sale (gr. 10 di ciascuno) che feci bollire per 2 ore: l'alcool rimase inalterato.

43. *Fosfato bisodico*. — Alcool gr. 2,2 e gr. 0,3 di sale a ricadere per 2 ore: riottenni l'alcool.

44. *Soluzione di bisolfito sodico*. — A circa gr. 3 di alcool aggiunsi poche gocce di soluzione satura di bisolfito sodico, preparata pochi giorni avanti e che era stata ben conservata in boccetta ben chiusa e al buio, e feci ricadere per un'ora: riottenni l'alcool inalterato.

45. *Cloruro di calcio*. — Adoperai sale fuso e polverizzato in peso uguale all'alcool e feci bollire per circa un'ora a ricadere. Col raffreddamento il prodotto si rapprese in gran parte in una massa cristallina che trattai tuttavia con acqua; l'olio che si separò era alcool benzilico inalterato.

Volli analizzare il composto cristallino, che evidentemente era cloruro di calcio contenente molecole di alcool di cristallizzazione. Per ottenerlo nel modo migliore ho trovato necessario non prolungare molto l'ebollizione, poichè in tal caso si riesce difficilmente a prepararlo. Invece, se appena incominciata l'ebollizione si filtra rapidamente e si conserva la soluzione a riparo dell'umidità, si ottiene subito un deposito cristallino, in aghetti bianchi. Per analizzarli io li ho spremuti tra carta, li ho lasciati disseccare nel vuoto in presenza di paraffina per 5 giorni e ne ho poi determinato il cloro.

Gr. 0,2383 di sostanza fornivano gr. 0,2169 di cloruro di argento:

	trovato %	calcolato per $\text{Ca Cl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$
Cl	22,96	21,71

Lo scarso rendimento di più in cloro si deve attribuire ad inevitabile parziale decomposizione a contatto dell'umidità dell'aria. Anche di alcuni altri alcoli sono stati descritti dei composti cristallizzati con cloruro di calcio. Heindl<sup>(1)</sup> trovò per quelli della serie grassa la formola  $3\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O} \cdot \text{Ca Cl}_2$ ; però con l'alcool metilico si ottiene con 4 molecole e per l'etilico con 3 e con 4.

Come si vede gli ossidi e gli idrati di tutti i metalli, i sali dei metalli alcalini e alcalino terrosi, anche se anidri, non eterificano l'alcool benzilico, quantunque alcuni di questi corpi come le potassa, l'ossido di sodio o di calcio, il solfato sodico anidro e il cloruro di calcio, siano molto avidi di acqua. Ciò dimostra, come ho detto, che l'eterificazione non avviene per semplice processo quasi meccanico di disidratazione, ma attraverso fasi intermedie.

Alla classe dei corpi che non eterificano, bisogna aggiungere ancora i solfati di magnesio o di manganese, il cloruro di argento, il bromuro piomboso e in generale i nitrati e i carbonati e tutti i sali a radicale acido molto debole. Riferirò alcune di queste esperienze.

46. *Solfato di magnesio*. — Feci bollire pesi uguali di alcool e di sale cristallizzato per 4<sup>h</sup>,30': riottenni l'alcool inalterato.

47. *Solfato di manganese*. — Impiegai gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale cristallizzato e feci ricadere per 4 ore: non avvenne eterificazione: il residuo salino era completamente solubile in acqua.

48. *Cloruro di argento*. — Impiegai gr. 4 di alcool e gr. 0,20 di sale ben lavato e ancora umido e feci bollire per 4 ore: riottenni l'alcool inalterato.

49. *Bromuro di piombo*. — Alcool gr. 4 e sale ben cristallizzato, campione che ho trovato in laboratorio, gr. 0,15 a ricadere per 4 ore: non avvenne eterificazione.

50. *Nitrato di nichel*. — Alcool gr. 3 e sale gr. 0,3 a ricadere per 1<sup>h</sup>,10': il prodotto conteneva discreta quantità di aldeide benzoica, riconosciuta per l'azione della fenilidrazina, assieme ad ossido di nichel: distillò tra 195-205° ed era alcool: non avvenne quindi eterificazione, ma ossidazione blanda.

51. *Carbonato di piombo*. — Feci bollire a ricadere pesi uguali di sale e di alcool e riottenni questo inalterato.

L'etere benzilico è stato studiato da Cannizzaro, che lo scoperse<sup>(2)</sup> e poi da Lowe<sup>(3)</sup>. Aggiungerò intorno ad esso qualche altra notizia.

È noto che distillandolo a pressione ordinaria non si riesce ad ottenerlo del tutto puro, perchè si decompone in piccola parte in aldeide benzoica e toluene. Ad evitare quest'inconveniente distillai la frazione quasi pura raccolta tra 294-296° nel

(1) Beilstein, I vol. 217 e Monats., II, 200.

(2) L. c.

(3) Ann. Chem. CCXLI, 374.

vuoto frazionatamente col mio solito apparecchio: a cm. 9 di mercurio, passò piccolissima quantità di prodotto sino a 203°, il resto tra 223,5-224° e rimase uno scarsissimo residuo giallo; ridistillando la frazione 223,5-224° sotto 2 cm. di mercurio di pressione, passò piccolissima quantità di liquido al di sotto di 200° e tutto il rimanente tra 200-201°. Il prodotto così ottenuto non aveva quasi affatto l'odore di aldeide benzoica, ma lo riacquistò col riposo di una notte; ciò indica che anche a temperatura ordinaria, per quanto in piccolissima parte, come mi dimostrò la determinazione al peso molecolare, avviene la decomposizione suddetta.

All'analisi gr. 0,2274 di prodotto, purificato come ho detto, fornirono gr. 0,7064 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1433 di H<sub>2</sub>O:

trovato %	calcolato per C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O
C. 84,72	84,85
H 7,05	7,07

Col metodo crioscopico:

Nella benzina:

concentrazione	abbass. term.	peso molecolare
3,6653	1°,009	178
5,4047	1,480	179

Nell'acido acetico:

3,5049	0,712	192
5,2811	1,035	199

Per C<sub>14</sub> H<sub>14</sub> O si calcola p. m. 198.

I valori ottenuti con quest'ultimo solvente dimostrano che il prodotto usato si può considerare come puro, e la decomposizione in aldeide e toluene a temperatura ordinaria è limitatissima.

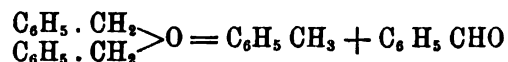
Ho osservato inoltre che questo processo di decomposizione viene accelerato dal sodio: se si fa ricadere una molecola di etere benzilico puro con un atomo di questo metallo in corrente d'idrogeno, il sodio sparisce, si forma una sostanza solida gelatinosa, mentre del liquido ricade. Dopo mezz'ora d'ebollizione, trattando prima con alcool per fare consumare quel po' di sodio che resta inalterato, e quindi con acqua, ed estraendo con etere, dalla soluzione acquosa alcalina, acidificando, precipita acido benzoico in discreta quantità, e dall'etere si ottiene notevole quantità di toluene sino a 115°, poi la temperatura sale molto rapidamente sino a 290° e da questo punto sino a 320° si possono raccogliere diverse piccole frazioni le quali tutte col riposo e alcune in seguito all'innesto di cristalli, danno una bella sostanza bianca cristallizzata che, separata dall'olio che l'inquina e spremuta tra carta, cristallizza bene dall'alcool. Essa presenta tutti i caratteri della benzoina, difatti:

Gr. 0,2154 di sostanza fornirono gr. 0,6252 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1120 di H<sub>2</sub>O:

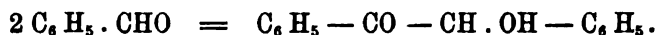
trovato %	calcolato per C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
79,16	79,24
5,78	5,66



Fonde a 130-132°. L'etere benzilico quindi in presenza del sodio si è decomposto anzitutto in toluene e aldeide benzoica, secondo la nota equazione:



e mentre l'idrocarburo è rimasto inalterato, e c'indica il processo, l'aldeide in parte si è ossidata in acido benzoico ed in parte si è polimerizzata in benzoina, analogamente a quanto avviene per l'azione su di essa di una soluzione acquosa alcoolica di cianuro di potassio;



Al contrario, facendo bollire l'etere con fenilidrazina in soluzione acetica resta indecomposto; e così avviene pure con l'anilina e il fenolo messi con esso a bollire direttamente in rapporto molecolare: malgrado quindi la presenza dei due fenili, radicali negativi, il comportamento di quest'etere differisce ancora di molto da quello delle anidridi acide.

L'anidride cromica in soluzione acetica (8 mol. su 3 di sostanza) l'ossida subito in acido benzoico. Invece per ebollizione prolungata per 2 ore con soluzione alcoolica di potassa, fornisce piccola quantità di quest'acido e il resto rimane inalterato.

## II.

### Alcool cuminico.

L'alcool cuminico mi fu fornito in parte dalla fabbrica Kahlbaum e in parte l'ho preparato in laboratorio per riduzione dell'aldeide cuminica col metodo di Fileti (1). Impiegai sempre prodotto bollente a 242°.

Per il suo prezzo elevato ho eseguito quasi esclusivamente saggi con quei corpi inorganici, che diedero risultati negativi con l'alcool benzilico.

Distinguerò anche in questo caso diversi gruppi, secondo la varietà del comportamento.

#### A — GRUPPO DEI SALI CHE NON ETERIFICANO L'ALCOOL BENZILICO MA ETERIFICANO IL CUMINICO.

1. *Cloruro di argento.* — a) Impiegai gr. 3 di alcool e gr. 0,15 di sale ben lavato con acqua bollente e ancora umido e feci bollire a ricadere a pressione ordinaria per 30'. All'ebollizione crepitò acuto. Dopo raffreddamento il sale era di colore bruno, il liquido rossastro e conteneva delle goccioline di acqua in sospensione. Decantato, scacciata l'acqua, passò circa metà del prodotto tra 235-300° (con sosta un po' più lunga tra 238-245°) e altrettanto tra 300-360° e rimase uno scarsissimo residuo a p. e. superiore ai 360°, che col raffreddamento divenne solido. Le due frazioni raccolte, ridistillate frazionatamente nel vuoto, fornirono alcool inalterato ed etere in quantità quasi uguale.

(1) Loc. cit.

b) Per ricercare se la maggiore sensibilità di quest'alcool rispetto al benzilico si dovesse attribuire alla temperatura più elevata alla quale bolle, riscaldai un miscuglio preparato come nell'esperienza precedente a bagno d'olio per un'ora soltanto tra 203-207°; dopo raffreddamento estrassi il prodotto con etere etilico, lavai bene con acqua e lo distillai: riottenni la medesima quantità di etere cuminico. Mi assicurai d'altra parte che un'altra frazione del medesimo sale riusciva sempre inattivo sull'alcool benzilico.

Il cloruro di argento credo si possa impiegare con grande vantaggio per determinare molte altre condensazioni, nelle quali, altri sali riescono troppo energici. Mi riservo di studiarlo in questo senso.

2. *Solfato di magnesio.* — Impiegai gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale cristallizzato ed eseguii pure due esperienze, una alla temperatura d'ebollizione e l'altra a 200°.

a) All'ebollizione: feci ricadere per 20' e sospesi perchè osservai che sulle pareti del pallone si andava depositando una sostanza gialla. Dopo raffreddamento il liquido, colorato in giallo, era ancora scorrevole. Distillato fornì soltanto circa il 25 % di etere e il resto alcool inalterato.

Il sale non si sciolse completamente nell'acqua, nè a freddo, nè all'ebollizione, si sciolse invece per l'aggiunta di un po' di acido solforico diluito.

b) A 200°: riscaldai a bagno d'olio per un'ora e mezza; per l'acqua di cristallizzazione che il sale conteneva, malgrado la temperatura bassa, il prodotto incominciò a ricadere e con crepitio fin da quando il bagno segnava 160°, e a 200-205° ricadeva con una certa frequenza (16 gocce al minuto primo). Dopo raffreddamento aggiunsi al prodotto un po' di etere e lo lavai ripetutamente con acqua distillata per asportare ogni traccia di sale: ottenni la medesima quantità di etere dell'esperienza precedente.

3. *Solfato di manganese.* — È interessante il comportamento di questo sale sull'alcool cuminico: adoperato nel rapporto di 0,1 : 3; dopo 20' di ebollizione l'aveva lasciato quasi del tutto inalterato, e dopo 2<sup>h</sup>, 20' circa tre quarti di alcool erano ancora inalterati e si era formato poco etere e maggiore quantità di prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 360°; si ottiene invece grande quantità di questi prodotti assieme a poco alcool e pochissimo etere se si adopera nel rapporto di 0,3 : 3 e si fa bollire per un'ora. Avviene quasi come tra l'alcool benzilico e il cloruro di nickel, sale che invece si comporta un po' diversamente con l'alcool cuminico.

4. *Cloruro di nichel esente di cobalto.* — Eseguì tre esperienze in condizioni diverse.

a) Alcool e sale nel rapporto 3 : 0,3 a ricadere per un'ora: riottenni circa un terzo di alcool inalterato e tutto il rimanente erano prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 360°.

b) Alcool e sale nel rapporto 3 : 0,1 a ricadere per 8': riottenni circa un terzo di alcool inalterato, poco più di un terzo di etere cuminico p. e. 300-360° e rimase nel pallone uno scarso residuo bollente al di sopra di 360°.

c) Alcool e sale nel rapporto 3 : 0,3, riscaldati a bagno d'olio a 200° per 10': trattando il prodotto della reazione con le solite cure, ottenni quasi i medesimi risultati dell'esperienza seconda.

Moderando quindi la reazione, facendo uso di piccolissima quantità di sale, ovvero riscaldando soltanto sino a 200°, si riesce a trasformare quest'alcool in etere.

5. *Bromuro di piombo*. — Agisce molto difficilmente sull'alcool cuminico e potrei quasi ascriverlo al gruppo seguente. Gr. 2,5 di alcool furono fatti bollire a ricadere con gr. 0,1 di sale per un'ora. Nulla notai a caldo. Distillando il prodotto, passò quasi tutto l'alcool cuminico inalterato a 241-243° e solo per le ultime gocce la temperatura salì sino a 270-280°, accennando così alla formazione di tracce di etere o altri prodotti di condensazione..

B — GRUPPO DELLE SOSTANZE INORGANICHE  
CHE NON ETERIFICANO L'ALCOOL CUMINICO.

6. *Potassa*. — Impiegai, per gr. 2 di alcool, circa gr. 1 di potassa all'alcool e feci ricadere a bagno d'olio.

All'ebollizione la massa andò rigonfiandosi e dopo circa 10' il liquido che ricadeva era così scarso che fui costretto a sospendere la reazione. Dopo raffreddamento dal pallone emanava odore di cimene, mentre mancava quasi del tutto quello di aldeide cuminica, che notai soltanto debolmente trattando la massa con acqua.

Estrassi l'olio con etere, filtrai la soluzione eterea tra carta asciutta e distillai: scacciato il solvente, la temperatura salì rapidamente sino a 170° e sino a 180° passò qualche goccia, poscia continuò a salire rapidamente e tra 240-244° passò tutto il rimanente, come alcool inalterato. Le gocce raccolte tra 170-180° contenevano cimene.

Le acque di lavaggio, acidificate con acido solforico diluito, diedero un precipitato bianco, alquanto abbondante, che, cristallizzato dall'acqua, fuse a 116-117°: era acido cuminico.

Quantunque non abbia ottenuto alcuna traccia di etere o di aldeide, la formazione del cimene e dell'acido cuminico si potrebbero interpretare ammettendo che nella prima fase della reazione si sia formato l'etere, il quale in quelle condizioni ha subito la nota decomposizione in cimene e aldeide, dei quali il primo è rimasto e l'altra si è ossidata in acido cuminico. Però i risultati che ho ottenuto con altri idrati e ossidi metallici, e l'assenza assoluta di etere, m'inducono a ritenere questa interpretazione poco probabile, e credo invece che per l'azione della potassa l'alcool cuminico direttamente si sia in parte ossidato in aldeide e quindi in acido cuminico e in parte nello stesso tempo ridotto in cimene.

7. *Itrato ferrico*. — Alcool gr. 3 e idrato gr. 0,3 a ricadere a bagno d'olio per un'ora: riottenni l'alcool del tutto inalterato p. e. 241-243°.

8. *Ossido di zinco*. — alcool gr. 3 e ossido gr. 0,3 a ricadere per un'ora: riottenni ugualmente l'alcool inalterato.

9. *Solfato sodico anidro*. — Alcool gr. 3 e sale anidro, che aveva subito la doppia fusione, gr. 3 a ricadere per un'ora: l'alcool rimase inalterato.

10. *Soluzione di bisolfito sodico*. — Impiegai per gr. 1 di alcool due gocce di soluzione acquosa satura di bisolfito, preparato da recente e feci ricadere per 3 ore. Il liquido ingiallì, dando dei sussulti, ma quantunque la scarsa quantità di prodotto

non abbia permesso una esatta distillazione frazionata, non ottenni sostanza bollente al di sopra di 245°.

11. *Fosfato bisodico*. — Alcool gr. 3 e sale gr. 0,3 a ricadere per un'ora: l'alcool rimase inalterato.

12. *Cloruro di calcio*. — Alcool gr. 3 e sale fuso gr. 3, a ricadere per un'ora: riottenni ugualmente l'alcool inalterato senza alcun principio d'eterificazione.

Come si vede da quest'esperienze, che ho creduto superfluo di moltiplicare, anche per non incorrere in una spesa non indifferente per le risorse di questo laboratorio, analogamente all'alcool benzilico e a quelli alifatici il cuminico non viene eterificato nè dagli ossidi, nè dagl'idrati e inoltre dai sali dei metalli alcalini e alcalino-terrosi, per quanto possano essere avidi di acqua.

Accennerò finalmente le seguenti due altre esperienze, eseguite per completare il confronto con l'alcool benzilico.

13. *Cloruro di benzile*. — Invece di preparare il cloruro di cuminile, feci uso di questo cloruro, che aveva pronto, e riscaldai a ricadere gr. 2,5 di alcool e gr. 0,1 di cloruro per 30'', la maggior parte del prodotto ottenuto distillò tra 220-243°, poi la temperatura salì rapidamente, passarono poche gocce sino a 360° e rimase nel palloncino un discreto residuo, bollente a temperatura superiore.

14. *Ioduro di zinco*. — Si comporta sull'alcool cuminico come sul benzilico: facendo bollire gr. 2 di alcool con gr. 1 di sale per 30' ottenni, assieme a poco alcool inalterato, un prodotto bollente al di sopra di 360°.

In tutte le reazioni positive anche l'etere cuminico si ottiene assieme ai suoi prodotti di scissione cimene e aldeide cuminica, e perciò ho trascurato sempre di accennarli.

A causa di questa scissione e di condensazioni che si determinano a temperatura elevata, l'etere cuminico non si riesce ad ottenerlo del tutto puro: se si distilla a pressione ordinaria non si ha quasi mai una vera sosta della temperatura: passato l'alcool, sale gradatamente al di sopra di 300 e di 360°; e se la frazione raccolta tra 300-360°, o anche tra limiti più ristretti, si ritorna a distillare, incomincia a bollire a circa 170°, poi il mercurio sale rapidamente, da circa 300° in su più lentamente, ma senza alcuna sosta, e resta nel pallone sempre un residuo bollente al di sopra di 360°.

Migliori risultati si ottengono invece con la distillazione frazionata nel vuoto: io ho impiegato la frazione raccolta tra 300-360°: sotto un centimetro e mezzo di mercurio di pressione incominciò a distillare a circa 150°, ma la temperatura salì con una certa rapidità e a 261° rimase ferma, distillando la maggior parte del prodotto.

Ritornai a distillare frazionatamente nel vuoto questa porzione, raccolta a punto d'ebollizione costante; con una pressione di mezzo centimetro di mercurio incominciò anche in questo caso l'ebollizione a circa 150°, ma la temperatura salì molto rapidamente, si fermò a 254° e distillò la massima parte del prodotto.

Malgrado questa costanza nel punto d'ebollizione l'etere però non era del tutto puro: conservava l'odore di aldeide cuminica e le seguenti determinazioni di peso molecolare in soluzione acetica — col quale solvente l'etere benzilico fornì valori

teorici — mostrò in quale piccola misura conteneva ancora i suoi prodotti di scissione aldeide e cimene.

Concentrazione.	Abb. term.	Peso molecolare
1,4020	0°,228	240
2,3143	0°,364	248

Per  $(C_{10}H_{13})_2O$  si calcola p. m. = 282.

Il sodio come per l'etere benzilico, facilita questa decomposizione; basta riscaldarne un po' in tubo di saggio e trattare il prodotto come ho descritto per quell'etere, affinchè si riesca a constatare la formazione del cimene e dell'acido cuminico, assieme alla cuminoina, che essendo in piccola quantità e mescolata ad altri prodotti di condensazione, molto difficilmente si riesce a separare.

Descriverò in prossime Memorie alcuni eteri che con altri metodi non si era riuscito finora a preparare, il comportamento speciale degli alcoli primari non saturi, quello degli alcoli secondari e terziari oltre che dei poliatomici e dei miscugli, e mi riservo ad estendere lo studio sistematico dell'azione dei sali ad altre classi di corpi ed a condensazioni di natura diversa.



---

## RELAZIONE

dei Soci TARAMELLI, relatore, e GEMELLARO, sulla Memoria del prof. G. DE ANGELIS D'OSSAT avente per titolo: *Terza contribuzione allo studio della fauna fossile paleozoica delle Alpi Carniche. III. Fossili del Devoniano Medio di Lodinut (Paularo)*. (Presentata al PRESIDENTE durante le ferie accademiche del 1901).

Il prof. Gioacchino de Angelis d'Ossat ha compiuta una terza parte della illustrazione del materiale di fossili paleozoici, stati raccolti in una escursione che si fece insieme ad uno dei sottoscritti nel 1895 sulla catena delle Alpi Carniche, profittando di un assegno accordato per questa ricerca dalla rispettabile Presidenza della nostra Accademia. In questa parte vengono descritti e figurati i corallari di una formazione di scogliera, spettante sicuramente al Devoniano Medio, della quale i resti, sepolti negli scisti, avanzano presso al crinale di quella catena ad altitudini presso i duemila metri, a nord di Paularo. La località più fossilifera trovasi alla *Casera Lodinut*, dove uno di noi aveva raccolto fossili paleozoici fino dal 1870. L'autore ha potuto determinare sicuramente 25 specie e presenta le figure dei particolari, che ne sono caratteristici: la maggior parte spettano al Devoniano medio; alcune però anche al superiore ed all'inferiore, ma trattasi di forme molto persistenti. I confronti coi più noti depositi coevi della Stiria, della Asturia, delle provincie Renane e delle altre regioni delle Alpi Carniche precedentemente descritte, assicurano l'accennato riferimento, che non era stato ancora precisamente stabilito dal prof. Frech. È uno studio assai accurato, che tratta di un argomento reso importante anche dal fatto che quei lembi devoniani sono tuttora gli unici noti in Italia, e mostra una lodevole tenacia nell'autore nel proseguire una ricerca scientifica, che fu già iniziata sotto gli auspici della nostra Accademia. Si ritiene quindi di doversi raccomandare l'accettazione dello scritto e la sua inserzione nelle Memorie dell'Accademia.

---

Terza contribuzione allo studio della fauna fossile paleozoica  
delle Alpi Carniche  
Memoria del prof. G. DE ANGELIS D'OSSAT.

(Con una tavola).

---

III.

Fossili del Devoniano Medio di Lodinut (Paularo).

Oggetto della presente terza contribuzione allo studio della fauna paleozoica delle Alpi Carniche italiane <sup>(1)</sup> sono i corallari del calcare che giace a nord di Paularo (Foglio della carta d'Italia 14, N-W. Paluzza 1:50000) alle pendici meridionali del M. Lodin (m. 2017), alla cui sommità passa il confine politico che separa l'Italia dall'Austria. I calcari oscuri spuntano fuori, sotto la Casera di Lodin alto, in varie riprese, dalla vallecola, che ben presto termina in quella maggiore del R. Cercevesa. I calcari sono grigio-oscuro, compatti, attraversati da grandi e piccole vene spatichie, delle quali alcune sono bianche per calcite pura ed altre nere per sostanze carboniose. Le sezioni sottili al microscopio manifestano una struttura finemente cristallina, in cui spiccano, quasi porfiricamente, cristalli polisintetici di calcite e ciò specialmente lungo le fessure spatizzate. Cavità più o meno regolari parrebbero che fossero state lasciate da microrganismi. Il calcare ha rivelato la presenza di anidride fosforica, del ferro e del magnesio. Ho pure calcolata l'*argilla tecnica* che raggiunge il 10 per cento. Entro questo calcare si trovano i corallari silicizzati, i quali sono messi in vista dalle azioni degli atmosferici che riescono a farli sporgere di molto dalla roccia calcarea che l'incluse.

La località fossilifera fu trovata dal Taramelli il quale, circa 30 anni or sono, vi raccolse parecchi fossili. Tanto prezioso materiale rimase per oltre 20 anni conservato in quelle stesse casse che erano servite al trasporto dei fossili da Paularo al Museo Geologico della R. Università di Pavia.

<sup>(1)</sup> De Angelis d'Ossat G., *Contribuzione allo studio della fauna fossile paleozoica delle Alpi Carniche*. I. *I Corallari e Briozoi del Carbonifero*. Mem. R. Accad. Lincei, ser. 5<sup>a</sup>, vol. II, 1896. — *Seconda contribuzione ecc.* II. *Fossili del Siluriano superiore e del Devoniano*, Ibid. serie 5<sup>a</sup>, vol. III, 1899.

Nel 1893 il ch. prof. Taramelli gentilmente mi mandò in istudio, insieme ad altri fossili, pur quelli di Lodinut; sopra i quali scrissi una brevissima Nota preventiva <sup>(1)</sup>, che per il presente lavoro perde qualsiasi ragione all'esistenza. Dal breve elenco di forme che menzionai mi parve di poter concludere che la fauna corrispondeva « abbastanza bene al *Mitteldevon* dei tedeschi ». Frattanto era uscito per le stampe il poderoso e pregiato lavoro del Frech sulle Alpi Carniche <sup>(2)</sup> nel quale era anco menzionata la località fossilifera di Lodinut, indicata fra le pendici meridionali di Findenigkofel ed il torrente Cercevesa (loc. cit. pag. 232). Ivi il Frech raccolse parecchio materiale, nel quale riconobbe le seguenti forme:

*Actinostroma intertextum* Nicholson.

*Monticulipora petropolitana* Pand.

*Heliolites decipiens* M' Coy. (?).

*Alveolites Labechei* E. H.

*Cyathophyllum angustum* Lonsdale.

L'egregio professore di Breslavia quantunque riconosca la mancanza delle tipiche forme del Siluriano superiore, nulla meno, nel testo e nella carta geologica, riferisce il nostro calcare al Siluriano superiore. Il lavoro del Frech occasionò la fugace escursione che, sotto la direzione del Taramelli, eseguimmo in Carnia nel 1895 <sup>(3)</sup>.

Giunti a Paularo, Marinelli O. ed io ci recammo a raccogliere fossili nella località di Lodinut; riportandone una larga messe, che poi fortunatamente potei accrescere di molto. Sgraziatamente l'abbondanza degli esemplari non mi fruttò ricchezza di forme.

Frattanto aveva inviato al prof. Frech alcuni esemplari di quella località, acciò mi venisse in aiuto nelle difficoltà della determinazione. Speravo anche che il Frech, ritornando sopra quei fossili, finisse col ritenere quel calcare non più spettante al Siluriano superiore, ma al Devoniano. Non furono vane le mie speranze, giacchè privatamente ed in una pubblica lettera <sup>(4)</sup> il Frech manifestò le nuove idee basate sopra la revisione dei suoi fossili e sulla determinazione di quelli da me inviati; ecco l'elenco:

*Cystiphyllum* (aff. *cristato* Frech).

*Cyathophyllum* n. sp. 1-3.

*Alveolites Labechei* E. H.

• (*Caliopora*) aff. *Battersbyi* E. H.

*Monticulipora* aff. *petropolitana* Pand.

*Actinostroma intertextum* Nich.

<sup>(1)</sup> De Angelis d'Ossat G., *I corallari fossili del Carbonifero e del Devoniano della Carnia*. Boll. Soc. geol. ital., vol. XIV (1895), fasc. 1. Roma, 1895.

<sup>(2)</sup> Frech F., *Die Karnischen Alpen*. Halle, 1894 (con carta geologica).

<sup>(3)</sup> Nelle precedenti contribuzioni ho citato i lavori che espongono i risultati dell'interessante escursione.

<sup>(4)</sup> Frech F., *Ueber unterdevonische Korallen aus den Karnischen Alpen*. Breslau den april 1896. Adbruck a. d. Zeitschr. d. Deutsch. geolog. Gesellschaft. Jahrg. 1896.



Traendo partito da questa fauna, dalle affinità delle tre nuove specie di *Cyathophyllum*, dalle analoghe località fossilifere vicine e dai rapporti con le rocce circostanti, ne conclude la pertinenza della fauna al Devoniano inferiore. Il Frech però non tenne conto delle forme che io aveva già determinato, ma solo di quelle del Devoniano inferiore. Nella descrizione delle forme mi si presenterà il destro per dimostrare che gli esemplari determinati dal Frech debbono essere diversamente classificati. Ciò non reca meraviglia dacchè la determinazione di siffatti fossili è sempre ardua, come lo dimostrano i diversi nomi con cui sono classificati anche da eminenti paleontologi gli stessi esemplari. È necessario uno studio accurato e diuturno per giungere a determinazioni sicure. Egli è per questo che il presente lavoro mi costò molto maggior lavoro e tempo di quanto aveva presupposto.

Apprestandosi il ch. prof. Lindström a dare alla luce una magistrale monografia sulle *Heliolitidae*, desiderai che in quel lavoro fosse considerato anche il materiale italiano e quindi mi accinsi a scrivere una Nota sul genere *Heliolites* <sup>(1)</sup> del Devoniano delle Alpi Carniche italiane, la quale, per ritardo di stampa, non giunse in tempo. Vi rimediai però inviando al venerando maestro alcuni esemplari che sortirono l'onore di essere pur illustrati nel classico lavoro <sup>(2)</sup>. Ora potendo trarre tesoro dalla citata monografia stimo opportuno di riportare in questo lavoro anche le forme e varietà del gen. *Heliolites*.

Nel 1899 pubblicai la mia *seconda contribuzione* ecc. dove riportai le parole del Marinelli O. intorno alla località fossilifera e dove menzionai pur le altre località vicine nelle quali Taramelli, Geyer, Frech ed io avevamo raccolti fossili del Devoniano.

Ora mi occupo solamente della fauna del calcare di Lodinut, riserbandomi di parlare in seguito intorno agli altri fossili raccolti nel Devoniano della Carnia italiana e specialmente a Val di Collina, ad est di M. Pizzùl ecc. Il Devoniano di questa ultima località si collega, in qualche modo, con quello di M. Germula, fianco meridionale, dove vi trovai scarsi, ma ben sicuri avanzi di fossili devonici.

Si raccolsero ancora fossili al Passo di Volaja, anche nelle località prima sfruttate dal Frech. Nella speranza di poter tornare fra breve in quelle interessanti regioni non mi è duro presentemente lasciarne la trattazione.

Il difficile compito della presente Memoria non solo mi è stato facilitato dal menzionato lavoro del Lindström, ma ancora da altre monografie che trattano dei corallari devoniani e specialmente, per ragione di vicinanza, quella del Penecke che illustra i fossili coevi di Graz <sup>(3)</sup>. Oltre ai lavori sul paleozoico della Carnia, già citati nelle precedenti contribuzioni si devono ora aggiungere quelli dello Schelwien <sup>(4)</sup>.

<sup>(1)</sup> De Angelis d'Ossat G., *Il gen. Heliolites nel Devoniano delle Alpi Carniche italiane*. Boll. Soc. geol. ital. vol. XVIII (1899), fasc. 1. Roma, 1899.

<sup>(2)</sup> Lindström G., *Remarks on the Heliolitidae*. K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar Bandet 32, N. 1. Stockholm, 1899.

<sup>(3)</sup> Penecke K. A., *Das Grazer Devon*. Jahrbuch K. K. Geologischen-Reichsanstalt. Band XLIII, 1893. Wien, 1894.

<sup>(4)</sup> Schelwien E., *Die Auffindung einer permocarbonischen Fauna in den Ostalpen*. Verhandl. K. K. geol. Reichsanstalt, 1898, Nr. 16, Wien, 1898.

del Vigo <sup>(1)</sup> e del Geyer <sup>(2)</sup>, il quale or ora renderà pubblica, come gentilmente per via amichevole mi annunzia, anco la carta geologica in cui è compresa la nostra località. Anche altri geologi si occuparono ultimamente della Carnia, ma questi e tutti gli altri autori consultati, saranno menzionati nel testo quando me se ne offrirà il destro.

Qui m'incombe il grato dovere di ringraziare il ch. prof. Portis per avermi concesso di consultare la sua privata biblioteca; senza di che non avrei potuto compiere questo qualsiasi lavoro.

Di inestimabile utilità mi è riuscito lo studio di una discreta raccolta di corallari siluriani e devonici di varie località della Svezia, della Germania e dell'Inghilterra, la quale fa parte delle collezioni del Museo geologico della R. Università di Roma.

Procurerò nella descrizione delle specie di classificarle zoologicamente, secondo le ultime vedute scientifiche, le quali pur troppo non hanno svelato i sicuri legami genetici di molte delle forme che si pongono ancora fra i fossili *incertae sedis*.

Passo senz'altro alla descrizione delle forme il cui valore cronologico complessivo indagherò alla fine della presente Memoria.

## DESCRIZIONE DELLE FORME

### TETRACORALLA

#### I. Gen. **Cyathophyllum** Goldf.

Riuscirei inutilmente prolioso se mi accingessi a narrare la storia intricata e vastissima del genere *Cyathophyllum*. Invero esso ha formato oggetto di studio speciale, in questi ultimi anni, al Frech <sup>(3)</sup>, ai lavori del quale rimando chi volesse conoscere maggiori particolari. Nella determinazione dei miei esemplari mi sono attenuto completamente alle vedute del Frech, dalle quali mi sono alquanto allontanato solo quando ho dovuto tener conto di lavori posteriori, come quello più volte citato del Penecke.

#### Gruppo. **CYATHOPHYLLUM HELIANTHOIDES** Goldf.

1885. Frech, loc. cit., pag. 26; 1886, loc. cit., pag. 53.

<sup>(1)</sup> Vigo G., *Studio petrografico su alcune rocce della Carnia*. Rend. R. Accad. Lincei, ser. 5<sup>a</sup>, vol. VIII, sem. 1<sup>o</sup>, fasc. 10. Roma, 1899.

<sup>(2)</sup> Geyer G., *Ueber die geologischen Aufnahmen im Westabschnitt der Karnischen Alpen*. Verhandl. K. K. geol. Reichsanstalt, 1899, Nr. 3. Wien, 1898.

<sup>(3)</sup> Frech F., *Die Korallenfauna des Oberdevons in Deutschland*, pag. 26 e seg.; Zeits. Deut. Gesell., vol. XXXVII, 1885 — *Cyathophylliden und Zaphrentiden des Deutschen Mitteldevon*. Palaeontologische Abhandlungen herausgegeben von Dames und Kaiser. 3, vol. 3, fasc. Berlin, 1886.

*Cyathophyllum helianthoides* Goldf.

1851. Milne Edwards et Haime, *Polypiers palaeozoiques*, pag. 375, tav. VIII, fig. 5. Quivi si trova la bibliografia precedente.  
1886. Frech F., *Cyathophylliden u. Zaphr.*, pag. 54, tav. IV, figg. 5, 6, 7; tav. VII, figg. 13, 13 a. Con la bibliografia sino al 1886.

Un individuo non completo deve riferirsi alla presente specie, perchè quattro levigature hanno mostrato i caratteri specifici. Il polipierite è fortemente basso rispetto alla larghezza, ciò che lo fa ritenere isolato e non riunito ad altri. I setti sono numerosi e leggermente curvati raggiungendo il centro. La struttura interna dell'individuo corrisponde molto bene alle sezioni longitudinali che sono riportate dai diversi autori e specialmente da Milne Edwards ed Haime e dal Frech. Le tavole sono mediocrementemente sviluppate; poche e sottili nel centro, abbondanti e più forti verso l'esterno dove formano numerose e regolari vescicole. Le dimensioni corrispondono grossolanamente, non solo quelle dell'individuo, ma anche quelle che si attribuiscono alle diverse parti anatomiche.

Questa forma, come si può rilevare dalla larga bibliografia, occupa una grande estensione, come anche una certa profondità. Invero essa è conosciuta dal più elevato devoniano inferiore sino al devoniano superiore. La specie però è frequentissima in Germania nella parte superiore degli strati a *Calceola* ad Auburg presso Gerolstein, ed in altre sincrone località come: Prüm, Kerper, ecc. A Schmidtheim dagli strati inferiori a *Calceola* passa alla base degli strati medi a *Stringocephalus* a Berndorf presso Hillesheim. Alcuni poi vanno al confine del devoniano inferiore a Grube Braut presso Walderbach.

È stata pur citata a Visé (Sarthe), a Plymonth (Inghilterra) e agli Stati Uniti. Il nostro esemplare non può riferirsi al *Cyathophyllum helianthoides* Goldf. *mut. n. philocrina* Frech (loc. cit. 1886, pag. 56, tav. IV, figg. 1, 1 a, 2, 3, 3a, 4) dal quale, per i citati caratteri, facilmente si tiene separato.

Gruppo. CYATHOPHYLLUM HETEROPHYLLUM E. H.

1886. Frech, loc. cit., pag. 59 (*Acanthophyllum*, Dybowski).

*Cyathophyllum vermiculare* Goldf.

1886. Frech, loc. cit., pag. 62, tav. II, figg. 1, 2, 3, 3a, 5 (con sinonimia).

Senza dubbio alcuno, riporto a questa specie cinque esemplari che mostrano con singolare evidenza tutti i caratteri specifici; quantunque non abbia sortito la ventura di raccoglierne niuno intero. Essi sembrano isolati, di sezione subcircolare e circolare. Nulla si può dire della superficie esterna, poichè gl'individui sono sempre rivestiti dalla *Stromatopora concentrica*; dove si intravede mostrasi rigata longitudinalmente. Il diametro dei calilci è minore di quello che si assegna alla specie, come limite massimo, cioè circa cm. 3. Invero i nostri esemplari misurano intorno ai 2 cm. Il numero dei

setti nei due esemplari nei quali mi è stato dato poter contare ascende fra 25 + 25 e 30 + 30. I setti del primo ordine raggiungono il centro, mentre gli altri si avanzano per oltre  $\frac{2}{3}$  della lunghezza dei primi. Essi sono generalmente sottili, diminuendo poco in spessore, dritti o leggermente ondulati. La teca è abbastanza spessa (raggiunge 1 mm.) rispetto alla sottigliezza dei setti che sono larghissimi in vicinanza della teca stessa.

In una sezione trasversa si osservano le tavole endotecali che sono molto abbondanti verso la periferia e quasi mancano nella regione centrale, arrestandosi anch'esse verso la fine dei setti del secondo ordine. Alcuna però si osserva anche più internamente. In un taglio longitudinale poi si ha una corrispondenza perfetta con i caratteri della forma tipica. Verso la teca abbiamo delle vescicole abbastanza vistose ed irregolari, mentre che verso l'interno si hanno delle traverse o dissepimenti orizzontali che vanno tagliando delle strisce longitudinali.

Questo carattere specialmente, unito agli altri posti nella sottigliezza relativa dell'andamento dei setti, ci fa avvicinare almeno alcuno dei nostri esemplari alla specie *C. vermiculare* Goldf. *mut. n. praecursor* Frech (ibidem, pag. 63, tav. II, figg. 4, 6, 7, 8, 9, 10 = *Astrocyathus vermicularis* Ludwig, loc. cit., pag. 208, tav. LV, fig. 2). Molto opportunamente ora il Frech (1887, Zeits. deuts. Gesel., pag. 678) la chiama varietà; dacchè, come si può di leggieri rilevare, i passaggi non solo sono gradualissimi, ma anche poco sensibili. In questo senso si potrebbe ritenere che se non tutti, almeno alcuni degli esemplari trovati rappresentino la varietà del Frech, che questi già trovò all'Osternigg nel Devoniano medio.

Tanto la forma tipica come la varietà fu trovata in moltissime località. La specie è citata nel calcare a *Stringocephalus* di Schladethal e di Büchel; di più nelle seguenti località: Hand, Gerolstein, Hagen, Brilon, Villmar, Barsinghausen, Breiniger, Berg, Aachen. La varietà poi si trova nelle marne a *Calceola* di Geesbach presso Gerolstein e nel calcare inferiore a coralli di Esch e negli strati a Crinoidi di Prüm, Gerolstein, Blankenheim e Soetenich; e nell'inferiore e medio calcare a *Stringocephalus* di Gerolstein, ecc.

Questa varietà fu pure trovata dal Frech (*Karn. Alp.*, pag. 262) nella parte superiore del Devoniano medio fra il Kollinkofel e Kellerwand, e nelle vicinanze di Vellach.

#### Gruppo. CYATHOPHYLLUM CERATITES Goldf.

1886. Frech, loc. cit., pag. 63.

#### *Cyathophyllum* cfr. *Graecense* Penecke.

1894. Penecke, *Das Grazer Devon.*, pag. 600 [34], tav. VIII, figg. 14, 15; tav. XI, figg. 5, 6.

Un solo esemplare in pessimo stato di conservazione penso che debba essere riportato a questa specie del Penecke. Già fu esaminato dal Frech e lo dichiarò appartenere ad una nuova forma; ma per i caratteri, che passo a descrivere, deve riferirsi a questa specie.

La forma generale isolata, a foggia di corno, corrisponde a perfezione alla fig. 5 citata (tav. XI), alla quale somiglia anche per le dimensioni. Diametro calicinale cm. 3 ed altezza certamente più di 4. L'erosione ha poi obliterato i caratteri esterni e quasi completamente la teca. I setti sono numerosi e per grossezza se ne distinguono facilmente i primari dai secondari, i quali ultimi sembra che oltrepassino appena la metà radiale. Le tavole abbondanti e spesse verso la periferia, diminuiscono per numero e per grossezza avvicinandosi verso il centro. Essendo unico l'esemplare, non ho praticato sezioni longitudinali, ma quanto è dato vedere per le parti messe allo scoperto dall'erosione e da ciò che si scorge dalle ristrette levigazioni non contraddice alla fig. 15 della tav. VIII.

La presente forma ha strettissimi caratteri di parentela con il *C. Lindströmi* Frech <sup>(1)</sup>, al quale sul principio riferii l'esemplare. Non ripeto i caratteri differenziali giacchè, molto chiaramente, già li espose l'autore della forma in discorso. Questa si trova abbastanza frequentemente negli strati a *Barrandei* del Devoniano di Graz.

I suoi caratteri fanno riferire la specie al gruppo del *C. ceratites*, come già fece il Penecke stesso.

#### *Cyathophyllum dianthus* Goldf.

1886. Frech, loc. cit., pag. 68, tav. I, figg. 1-6 (con sinonimia).

Un unico e giovane individuo a cono ritorto, col pedicillo ancora riconoscibile, deve essere ascritto a questa forma. La sottile teca solo in qualche piccola regione è ancora rimasta, mentre che le coste e le linee di accrescimento sono ben chiare e visibili. La lunghezza del polipierite era di circa 2 cm.; il diametro del calice appena raggiunge mm. 14. I setti contati specialmente dalle coste sono una quarantina: tale numero è proporzionale con quelli che attribuisce il Frech (in nota) agli individui delle varie dimensioni. Poco o punta è la differenza fra i setti del primo e di secondo ordine; i primi si avvicinano poco di più al centro calicinale. Le tavole sono, vedute in sezione trasversa, poco meno spesse dei setti e sono concave verso l'interno; abbondanti specialmente nella regione periferica. Non posso dir nulla del calice, dacchè vi ha una fossetta profonda probabilmente lasciata da qualche più giovane individuo nato per gemmazione calicinale in posizione eccentrica. Non ho sezionato longitudinalmente l'esemplare perchè unico.

La specie si differenzia facilmente per la forma generale, per il rapporto dei setti e delle tavole dal *C. ceratites*, al cui gruppo però appartiene.

Il *C. dianthus* è fossile fra gli strati a *Calceola* ed a *Crinoidi* presso Baselt (Prüm); in quelli a *Crinoidi* di Gerolstein e Blankenheim. Abbondante nel calcare a *Stringocephalus* di Gerolstein, Loogh, Blaukenheim, Mühlheim. Passa altresì negli strati inferiori del Devoniano superiore in Büdesheim. Finalmente in Asturia ecc.

Il *C. dianthus* non è stato menzionato nelle Alpi Carniche; come non è menzionato dal Penecke nel devoniano di Graz.

(<sup>1</sup>) Frech F., loc. cit., 1886, pag. 69, tav. I, figg. 8-17 (con sinonimia).

Gruppo. *CYATHOPHYLLUM CAESPITOSUM* Goldf.

1885. Frech, loc. cit., pag. 27; 1886, loc. cit., pag. 70.

*Cyathophyllum caespitosum* Goldf.

1886. Frech F., loc. cit., pag. 70, tav. III, figg. 9-14 (con sinonimia).

Alla indicata sinonimia del Frech è necessario apportare quelle modificazioni che ad essa derivano dopo l'istituzione del n. g. *Thamnophyllum* del Penecke, il quale ascrive alla sp. *Tham. trigeminum* Quest. parecchi esemplari che prima si riferivano al *C. caespitosum* e cioè:

*C. caespitosum* trigemine Quenstedt. (1881, *Petrefactenkunde*, vol. IV, pag. 518, tav. 162, figg. 5-8).

*Fascicularia caespitosa* Schulz (nec Schülter); (1882, *Jahrb. k. preuss. geol. Landesanstalt*).

*C. caespitosum* var *breviseptata* ex p. Frech; (1886, *ibid.* pag. 72, tav. III, fig. 3).

*Fascicularia caespitosa* Penecke (nec Schülter); (1887, *Zeitsc. Deuts. Gesell.*, vol. 39, pag. 274).

Alla presente specie appartengono parecchi esemplari; sgraziatamente essi sono tutti frammentari e di svariata lunghezza. I polipieriti generalmente sono cilindroidi e non presentano che dolcissime ondulazioni e poco sensibili anelli d'accrescimento. I calici quindi sono quasi circolari. Il numero dei setti e le dimensioni del calice corrispondono proporzionalmente ai valori trovati dal Frech (1885, loc. cit., pag. 33, in nota). Infatti, mentre il diametro oscilla intorno al centimetro, il numero dei setti sta fra 40 e 50. Questi ultimi sono alternativamente ineguali, abbastanza dritti e sottili. Quando si prolungano quasi verso il centro divengono quasi flessuosi. Nelle sezioni si scorgono le tavole molto sviluppate e le logge intersettali piccole. In una sezione longitudinale le traverse dove si arrestano simulano una teca interna non troppo lontana dalla vera esterna.

Penso che siano più che sufficienti gli esposti caratteri per giustificare la specificazione. Gli esemplari non trovandosi nel miglior modo di conservazione proibiscono altre osservazioni anatomiche.

La specie è conosciutissima nelle località devoniane più studiate, così è citata nell'Inghilterra, nella Spagna ed in molti luoghi della Germania, i quali si riportano al devoniano medio e superiore. Invero il Frech la menziona (loc. cit., pag. 71) dagli scisti superiori a *Calceola* sino agli strati a *Cultrijugatus* di Arnao in Asturia (Barrois).

Anche il Penecke menziona la presente specie dagli strati a *Barrandei* a quelli a *Calceola* di parecchie località di Graz.

Lo stesso Frech nominava il *C. caespitosum* (1887, loc. cit., pag. 678) all'Osternigg, e nel 1894 (*Karn. Alp.*, pagg. 262-263) fra il Kollinkofel ed il Kellerwand, come nel versante nord di Plöckenpasse; località tutte che spettano al Devoniano medio.

*C. caespitosum* var. *breviseptata* Frech.

1886. Frech, loc. cit., pag. 72, tav. III. figg. 4-8 (non 3).

A questa varietà, intesa come vuole il Penecke, debbono riferirsi alcuni esemplari i quali mostrano le differenze che si assegnano alla varietà. Essa proviene dal Devotiano di Refrath con la forma ben conosciuta cronologicamente *C. hexagonum*, cioè negli strati inferiori a *Stringocephalus*.

Gruppo. CYATHOPHYLLUM HEXAGONUM.

1885. Frech, loc. cit., pag. 28 (Grup. VII); 1886, loc. cit., pag. 77 (Grup. V).

*Cyathophyllum Taramellii* n. sp.

Tavola, fig. 1.

Un frammento di un polipierite mostra caratteri così chiari da non lasciar dubbio intorno alla sua posizione generica e del gruppo cui lo ascriviamo. Esso somiglia moltissimo al *C. hypocrateriforme* Goldf. <sup>(1)</sup>; ma da questo tuttavia si allontana per caratteri specifici ben riconoscibili.

Il polipierite ha una forma, per quanto è dato congetturare da quello che ci rimane, subcilindrica, non si può dire che non sia pure cespuglioso o massiccio non osservandosi chiaramente la parete esterna in tutte le sue parti. L'erosione sembra che abbia posto in chiaro un rialzo verso il centro calicinale, da un lato del quale si osserva un piccolo individuo prodotto certamente per gemmazione intracalicinale. I setti della metà del piccolo calice sono comuni nel basso con quelli del polipierite madre. Dalla parte opposta sembra che i calici siano debordanti verso l'esterno.

I setti sono di due grandezze approssimativamente; i maggiori arrivano fin quasi al centro calicinale, mentre gli altri ne rimangono a distanza: i primi sono più robusti ed i secondi più sottili. Tanto dalla parte calicinale, come nella sezione trasversa, ne ho enumerati poco meno di 50. I setti nella sezione si mostrano più larghi ad  $\frac{1}{2}$  della distanza dalla parete esterna, dove sembrano meno chiari e come costituiti da ramificazioni. Le traverse vicino ai bordi si cominciano a vedere, ma diventano regolari e fitte nella parte mediana dei setti, da lasciare un cerchio mediano più oscuro, perchè meno ricco di stereoplasma. Solo una parte è più chiara. Nulla si può dire della sezione trasversale, perchè non l'ho praticata essendo unico l'esemplare: tuttavia si può facilmente in parte congetturare da quanto ho finora descritto.

La forma dei setti specialmente differenzia la specie dalla vicina *C. hypocrateriforme*, al cui gruppo va tuttavia riunita. Per le stesse ragioni si differenzia la

<sup>(1)</sup> La sinonimia si trova riunita in Milne Edwards ed Haime: *Polypiers fossiles des terrains palaeozoïques*, pag. 381, 1851. È pure figurata e descritta la specie dal Frech, *Des Cyath. u. Zaphr. d. Mitteldev.*, pag. 78 [192], tav. III [XV], figg. 15-18.

nuova specie da tutte le altre dello stesso gruppo; e cioè: *hexagonum*, *Sedgwicki*, *basaltiforme*, *rugosum*, *Davidsoni*.

Il Frech mi comunica gentilmente che la stessa specie si trova anche nelle vicinanze del passo di Volaja (Wolayer Thörl).

## II. Gen. *Phillipsastraea* d'Orb. emend. Frech.

Il Frech (<sup>1</sup>), studiando la fauna corallina del Devoniano superiore della Germania, studiò ancora la larga messe di polipai di questo genere ed affini. Frutto di tali accurate ricerche fu, tra gli altri risultati, un ordinamento delle specie del gen. *Phillipsastraea*, cui fu costretto, — a causa dei rapporti intimi anatomici con altre specie di generi affini, — a dare un altro significato di più vasto ambito. Invero furono così annoverate in questo genere forme che erano state per lo innanzi attribuite ai gen. *Smithia* E. H., *Acervularia* E. H. non Schweigger ed *Heliophyllum* Schlüter non Dana.

Ecco la diagnosi del genere emendato dal Frech: « Die individuen des massigen Korallenstockes getrennt oder zusammenfließend. Die Septa verdicken sich in der Mitte spindelförmig. Diese Verdickungen bilden eine ringförmige Zone um den Mittelpunkt, welche die Septa zweiter Ordnung nicht überschreiten. Die Septa sind mit Ausnahme des durch die Verdickungszone begrenzten Inneraums mit verschiedenen entwickelten Verticalleisten besetzt. Die Böden erfüllen den Inneraum und sind von Blasengewebe umgeben. Die Blasen stehen in den angrenzenden Interseptalräumen in annähernd gleicher Höhe. In der Verdickungszone wölben sich die Blasen auf, dem entsprechend sind die Kelche von einem ringförmigen Wulst umgeben ».

Accettando questa diagnosi non v'ha dubbio alcuno che i nostri esemplari, in istudio, appartengono a questo genere ed alla seguente specie.

### *Phillipsastraea ananas* Goldfuss sp. (non Lin. sp.).

Tavola, figg. 2, 3.

1885. Frech F., loc. cit., pagg. 49-54; tav. II e III, figg. 1, 1<sup>a</sup>, 2, 3, 5, 14; tav. VIII, fig. 9 (con sinonimia).

A questa specie tanto ampiamente e con chiarezza descritta ed illustrata dal Frech riporto due piccoli esemplari, i quali mostrano con la maggiore evidenza tutti i caratteri generici e specifici. La forma generale, le dimensioni, l'ingrossamento fusiforme dei setti, la mancanza di columella, la presenza della teca esterna, la forma poligonale degli individui, il numero dei setti e delle tavole e le loro rispettive irregolarità e disposizioni, tutto quanto si osserva nei ben conservati esemplari, sia nella superficie esterna come nelle sezioni trasverse e longitudinali, corrisponde per-

(<sup>1</sup>) Frech F., *Die Korallenfauna des Oberdevons in Deutschland*. Zeits. d. Dent. geol. Gesell., vol. XXXVII, pagg. 21-180, tavv. I-XI, Berlino 1885.



fettamente alla specie. I nostri esemplari somigliano specialmente alle figg. 1 e 1<sup>a</sup> della tav. III, che rappresentano gli esemplari originali della *Acervularia macrommata* A. Roemer (Harz. III, pag. 33, tav. VI, fig. 22). Il numero però dei setti è uguale nei nostri esemplari, poichè arrivano a c. 30, con un diametro del calice unico intero che posseggo di circa mm. 5. L'aspetto della superficie esterna mirabilmente concorda con la figura 9 della tav. VIII, quantunque questa sia molto di maniera. Non bisogna tuttavia dimenticare la somiglianza di questa forma con la *Ph. irregularis* A. Roemer sp. (Frech, loc. cit., pag. 64, tav. III, fig. 4).

È inutile poi rilevare altre differenze con le specie congeneri, dacchè dopo il lav. cit. del Frech non vi ha più probabilità di confusione; egli infatti esaminò di questa specie ben 130 esemplari.

La specie fu trovata: Inghilterra, Belgio, Germania (Aachen, Harz), Francia. Le località ed il loro valore cronologico facilmente si possono desumere dalla lunga sinonimia della *Phil. ananas*. Del resto è risaputo che il gen. *Phillipsastraea* fu trovato nel Devoniano superiore e nel Carbonifero. Conviene però ricordare che secondo il Rominger il genere sarebbe vissuto già nel Devoniano inferiore dell'America. Il Frech però studiò esemplari tedeschi del Devoniano superiore. Questa è la prima volta in cui viene citata la *Ph. ananas* nelle Alpi Orientali.

### III. Gen. *Endophyllum*. E. H.

= *Spongophyllum* Dyb. et auct. non M. Edwards et Haime.

Sarebbe superflua qualsiasi osservazione intorno a questo genere dopo quanto ha scritto il Frech nel 1885 e 86 (loc. cit.). Era necessario che si determinasse bene il genere, dacchè dagli autori non era stato ben precisato, come anche dimostra il Dybosky. Al genere appartengono circa 14 forme, il numero maggiore delle quali vien dal Devoniano medio.

#### *Endophyllum torosum* Schlüter sp.

Tavola, fig. 4.

- 1891. *Spongophyllum torosum* Schlüter, Zeits. d. deutschen geol. Gesellschaft, vol. 33, pag. 92, tav. X, figg. 1-5.
- 1885. *Endophyllum torosum* Frech, Zeits. d. deutschen geol. Gesellschaft, vol. 37, pag. 930, tav. XLI, fig. 6.
- 1886. *Endophyllum torosum* Frech, *Die Cyathophylliden und Zaphrentiden des d. Mitteldevon*, pag. 88.

Un frammento, non ottimamente conservato, deve riportarsi senza dubbio alcuno alla presente forma, perchè di essa presenta tutte le caratteristiche specifiche. A primo esame parrebbe che si dovesse ascrivere alla specie *E. priscum*; ma non si dura fatica a riconoscere la giusta posizione. Il frammento di polipierite è in parte circondato dalla nuova specie *Favosites Thildae*, e non fa punto riconoscere il rapporto

con gli altri individui. Il diametro calicinale oscilla intorno ai due centimetri. La teca è spessa. I setti, quasi ugualmente robusti in tutta la loro lunghezza, si protendono molto vicino al centro e con la loro direzione mostrano un vero disordine apparente. Sono però più corti quelli che si trovano nei limiti dei quadranti, i quali anche nell'unico esemplare portano 38 setti, che sembra abbiano la disposizione per ciascun quadrante uguale a quella già riconosciuta dallo Schlüter e dal Frech (cioè 8 e 9 setti). Nella levigatura ancora non sono riuscito a rintracciare i setti del secondo ordine. Per buon tratto la parte più esterna dei setti è separata dalla teca per vescicole, le quali costituiscono una cavità periferica di uno spessore di circa un terzo del raggio, riempita di grosse vescicole, con tavole spesse. Anche dalla teca esterna si vedono partire dei corti setti. Così pure il rapporto fra lo spazio occupato dalle vescicole e dai sepiamenti corrisponde a quello indicato per la specie.

Le riferite caratteristiche subito allontanano l'esemplare da tutte le altre forme con le descrizioni e figure delle quali l'ho accuratamente paragonato. Così non corrisponde neppure al *Cyathophyllum radicans* E. H. (<sup>1</sup>), che pur è ritenuto come una varietà della presente forma.

Lo Schlüter ha raccolto parecchi esemplari a Berndorf presso Hillesheim negli strati a *Stringocephalus*. Il Frech inoltre studiò esemplari provenienti da varie località degli strati a *Crinoidi* di Gerolstein, ed in tutti gli strati a *Stringocephalus*; Soetenich, Schladethal.

Per quanto mi è noto non è stato citato questo genere e la presente specie nel Devoniano della Carnia.

#### *Endophyllum acanthicum* Frech.

1885. Frech, *Ueber das Kalkgerüst der Tetrakorallen*, pag. 929, tav. XLI, fig. 5.

1886. Frech, *Die Cyathophyl. u. Zaphr. d. Mitteldev.*, pag. 87 [201], tav. VI [XVIII], figg. 1-4.

Un solo esemplare, discretamente conservato, lo riferisco a questa forma. Esso è semplice, grossolanamente conico. Non si ha il calice avendo l'erosione tolta la parte superiore. La sezione trasversale, come si osserva dalla parte inferiore, è circolare. Il diametro misura poco meno di 4 cent. La lunghezza dell'esemplare, mutilato come ora trovasi, raggiunge i cent. 6. La superficie esterna è nascosta. I setti sono 35+35. Questo numero è alquanto inferiore a quello che si assegna alla specie (40+40 sino a 60+60); ma deve notarsi che la numerazione la ho eseguita attraverso una sezione che è ben lontana dalla parte calicinale. I setti del primo ordine sono molto più sviluppati di quelli del secondo; i primi raggiungono il centro dove divengono anche flessuosi, mentre gli altri sottili si avvicinano solo al centro rimanendone lontani per circa 4 mm. e talvolta meno. I setti primari sono verso il bordo esterno incerti, poi acquistano consistenza e la forma fusata, presso il centro si allargano alquanto. I secondari poi verso il margine esterno si individualizzano molto più tardi dei primari, poi sottili e poco flessuosi si dirigono verso il centro. Fitte la-

(<sup>1</sup>) Milne Edwards et Haime, *Polyp. palaeozoiques*, pag. 388, tav. XIII, fig. 3.

melle alquanto concave verso il centro uniscono i setti primari e secondari, conferendo alla sezione un aspetto elegantissimo. Dove i setti primari cominciano a divenire flessuosi, si forma uno spazio quasi circolare più chiaro per il nuovo ingrossamento dei setti. La disposizione di questi accenna ad una certa disposizione a simmetria bilaterale.

Non ho eseguito la sezione longitudinale perchè l'esemplare è unico e perchè mi sembra che i caratteri riferiti siano più che sufficienti a giustificare la determinazione specifica.

Anche a me è occorso, come già avvenne al Frech, di riportare l'esemplare, dopo il primo esame, al genere *Cyathophyllum*, nel quale la forma *C. heterophyllum* E. H. con la var. *torquata* Schlüter sembrava avere forti attinenze coll'esemplare; ma specialmente il carattere dei setti verso i bordi esterni lo fanno riconoscere appartenente al gen. *Endophyllum*, nel senso in cui è ora determinato il genere e non in quello degli autori che lo lasciarono ben poco precisato, come già abbiamo osservato.

La descrizione precedente dell'*E. torosum* mi dispensa di ritornare sulle differenze che esso mostra rispetto alla presente forma, osservazioni del resto già fatte dall'autore stesso della specie.

L'*E. acanthicum* si trova nel calcare corallino inferiore ad Auburg presso Gerolstein, ecc., negli scisti a crinoidi di Gerolstein, di Blankenheim e Baselt presso Prüm; nella parte media del calcare a *Stringocephalus* di Soetenich, Kerpen, Niederehe e Berndorf presso Hillesheim (calcare corallino sup.); finalmente nel calcare superiore a *Stringocephalus* di Büchel presso Bergisch-Gladbach. Tutti piani che appartengono al Devoniano medio.

#### IV. Gen. **Thamnophyllum** Penecke.

1894. Penecke K. A., *Das Graser Devon.*, pag. 593 [27].

Questo nuovo genere, la cui diagnosi è largamente descritta nel luogo citato, comprende ancora degli esemplari già conosciuti sotto il nome specifico di *caespitosum* e generico: *Cyathophyllum* e *Fascicularia*, come avremo occasione di dire. Al nuovo genere ora appartengono le specie: *Stachei*, *Hörnési*, *Murchisoni* e *trigeminum*. I gen. più vicini a questo sono: *Fascicularia* Dyb. e *Donacophyllum* Dyb.

##### *Thamnophyllum Hörnési* Penecke.

1894. Penecke, loc. cit., pag. 595 [29], tav. VII, figg. 13, 14; tav. XI, fig. 3.

Questa specie è molto somigliante al *Thamn. Stachei*, ma se ne distingue per più caratteri anatomici. Appunto riscontro l'aspetto generale delle due forme e le caratteristiche del *Thamn. Hörnési*, quantunque alquanto obliterate, in parecchi esemplari in istudio. Essi sono cilindroidi e hanno nella parte più larga la dimensione intorno ad un centimetro. L'erosione ha spesso, approfittando della sottigliezza, aspor-

tato l'epiteca, come la parte centrale essendo questa molto bassa. La sezione trasversa mostra dei setti primari, i quali si protendono parecchio verso il centro.

Ciò che mi ha deciso alla specificazione è stata specialmente la sezione longitudinale, la quale rispecchia perfettamente le particolarità anatomiche della fig. 14.

L'autore raccolse gli esemplari in parecchie località del piano a *Barrandei*.

#### V. Gen. *Cystiphyllum* F. H. (1836).

*C. Geyeri* n. sp.

Tavola, figg. 5, 6, 7.

L'esemplare che si riporta a questo genere ne mostra chiaramente tutti i singoli caratteri, prima indicati dal Milne Edwards ed Haime e poi stabiliti dal Lonsdale in Murchison (1839). Invero esso è semplice, con la cavità ripiena di viscicole con sole parvenze di setti stereoplasmatici <sup>(1)</sup>, che al calice affettano la forma di strie radiali. Sottilissimo epitacio. Niuna parvenza di teca e di columella.

Fra tutte le forme conosciute di questo genere, quelle che più vi si avvicinano sono: il *C. cristatum* Frech <sup>(2)</sup> il *C. lateseptatum* <sup>(3)</sup> e specialmente il *C. pseudo-septatum* <sup>(4)</sup>. Il rapporto con la prima specie fu rilevato dallo stesso autore della forma <sup>(5)</sup>.

La descrizione della presente specie ed il confronto delle figure serviranno facilmente a distinguerla dalle vicine citate forme.

L'esemplare ha forma conico-allungata, superiormente quasi cilindrica. La sezione pressochè circolare. L'epiteca erosa mostra le strie longitudinali dei falsi setti stereoplasmatici. Nella sezione trasversale, poichè il calice non è conservato, si osservano dattorno i setti di stereoplasma; ma non tutti convergenti verso il centro e nè ugualmente sviluppati. Vi ha però sempre indizio di essi in tutta la circonferenza a differenza del *C. cristatum*. I pseudosetti sono sottili ed incerti. Fra questi e nel rimanente della cavità vi sono le vescicole ben distinte, sempre di maggiori dimensioni andando dall'esterno verso il centro calicinale.

La sezione longitudinale poi è quella che più allontana la forma dal *C. cristatum*, invero troviamo una disposizione molto differente dei diversi elementi anatomici. Non nascondo la somiglianza fra la sezione trasversale di questa forma con quella del *C. vesiculosum* Goldf. (Frech, loc. cit., pag. 108, fig. in testo). Le vescicole sono dense ed inclinate verso l'esterno, maggiori ed ineguali ed un po' orizzontali nell'interno.

<sup>(1)</sup> Frech F., *Ueber das Kalkgerüst der Tetrakorallen*. Zeits. d. geol. Gesell., vol. 37, pag. 928, Berlin 1885.

<sup>(2)</sup> Frech F., *Die Cyath. u. Zaph. d. Mitteldev.* pag. 109 [223], tav. VIII (XX), figg. 17, 26 ed in testo 2.

<sup>(3)</sup> Frech F., *ibid.* pag. 108 [222], tav. VIII [XX], fig. 22.

<sup>(4)</sup> Schulz E., *Eifelkalkmulde von Hillesheim*, pag. 87, tav. XXIII, figg. 2-4. Nel primo lavoro, ora citato, del Frech, tav. XLI, fig. 2, e nel secondo tav. VIII (XX), fig. 24.

<sup>(5)</sup> Frech F., *Ueber unterdevonische Korallen aus den Karnischen Alpen*. Abdruck, 1896.

La disposizione dei pseudosetti farebbe nascere l'ipotesi di una simmetria bilaterale, ciò che pure riconobbe il Frech nel *C. cristatum* (loc. cit., tav. VIII, fig. 26). Non ho potuto assicurarmi della presenza di spine entro le vescicole, per lo meno non sono nella presente forma evidenti e sviluppate come quelle che vengono descritte e figurate per il *C. cristatum*.

Il numero dei setti e la loro disposizione ( $30 + 30 - 40 + 40$ ) specialmente differenziano il *C. lateseptatum* della nostra forma.

Tutte le forme vicine provengono da località del Devoniano medio.

Ho raccolto altresì tre altri esemplari frammentari che appartengono sicuramente a questo genere, ma sono in pessimo stato di conservazione. Tuttavia due di essi sembra che debbano riportarsi alla presente nuova forma; mentre il terzo parrebbe che dovesse appartenere al *C. pseudoseptatum* e per il numero e grandezza dei falsi setti, e per la disposizione e le dimensioni delle vescicole; ma il cattivo stato di conservazione mi vieta qualsiasi sicura affermazione.

## TABULATA.

### I. Gen. *Favosites* Lam.

Sinonimi di questo genere sono gli altri due: *Calamopora* Goldf. e *Pachypora* Lindström (Frech, loc. cit., 1885, pag. 100). Altri però, come il Penecke, ritengono il gen. *Pachypora* diverso dal gen. *Favosites* (Penecke, loc. cit., pag. 606).

#### *Favosites Thildae*. n. sp.

Tavola, figg. 8-12.

Parecchi sono gli esemplari che si debbono riportare a questa forma. Non posso dir nulla della forma generale del polipajo, perchè ne raccolsi solo frammenti; ma questi alcune volte fanno ritenere che gli esemplari erano rotondeggianti ma irregolarmente e di notevole dimensione. I polipieriti piccoli, longitudinalmente si vedono divisi e basaltiformi. Sulla superficie di un  $\frac{1}{4}$  □ di centimetro si contano interi circa una trentina di calici poligonali. In genere presentano 4, 5 o 6 lati, più frequentemente 5. Ciò però è difficile poter decidere a causa delle interruzioni frequenti prodotte dalle perforazioni delle teche a sezione poligonale. La teca è abbastanza ben sviluppata ed attraversata da perforazioni disposte generalmente in una serie, sopra una parete, ad intervalli differenti; in media lontani poco meno del diametro calcinale e generalmente corrispondenti per ciascuna tavola. Lungo una parete quattro fori successivi occupano poco più di 2 mm.

Le tavole sono regolari e grossolanamente orizzontali. Vedute però con ingrandimento si scorgono curve, specialmente in sezione. La convessità guarda la superficie esterna. Esse si seguono regolarmente, alla distanza di circa  $\frac{1}{2}$  mm. formando, in sezione, con le pareti del polipierite dei quadrati un poco allungati nel senso longitudinale. In alcuni individui ed in altri esemplari sembrano alquanto più frequenti,

tanto da formare quadrati. Per quanto ho potuto vedere mancano i setti spinosi, cioè le trabicole.

Si distingue per parecchi caratteri dalle specie congeneri affini delle quali la più vicina è la *F. Ottiliae* Penecke (*Calceola, Barrandei*-Piano) (*Grazer Devon.*, pag. 605, tav. IX, figg. 10-12; tav. XI, figg. 9-10). Da questa differisce specialmente per avere le tavole curve, a molto maggior distanza; per i pori più rari e di maggiore dimensioni, per le minori proporzioni dei polipieriti e per essere questi talvolta separati; per mostrare nelle sezioni meno soluzioni di continuità, prodotte nel *F. Ottiliae* dai numerosi pori.

Si allontana poi dall'altro vicino *F. raripora* Frech. (parte media a *Stringocephalus*) (*Nachtrag zur Korallen des Oberdevons in Deutschland*, 1885; *Zeits. geol. Gesell.*, pag. 948, figg. 3 e 4) per avere minori dimensioni dei polipieriti, maggior numero di pori, per la forma convessa e per la minor distanza delle tavole.

Non può unirsi al *F. dillensis* Frech. (parte inferiore del Dev. sup.) (*ibid.*, pag. 942, figg. 1, 2) perchè la nostra specie ha maggiori dimensioni, numero maggiore di pori e più rare le tavole trasverse e non così dritte.

Le dimensioni specialmente allontanano facilmente questa specie da tutte le altre vicine congeneri citate dal Penecke nel Devoniano di Graz e da quelle raccolte e determinate dal Frech nel devoniano delle Alpi Carniche.

Anche l'esemplare che il Frech (lettera citata) chiamò *Alveolites (Caliopora)* aff. *Battersbyi* E. H., appartiene a questa nuova forma. Che non debba ascriversi al gen. *Alveolites* è dimostrato troppo chiaramente dai caratteri anatomici (Milne Edwards, *Hist. Coral.*, vol. III, pag. 246) e da quanto già ebbe ad osservare il Weisermel <sup>(1)</sup>.

#### *Favosites Goldfussi* E. H.

Tavola, fig. 13.

1851. Milne Edwards et Haime, *Polyp. palaeoz.*, pag. 255, tav. XX, fig. 3.

1853. Idem idem *Brit. foss. Corals*, pag. 214, tav. 47, fig. 3 a-c.

1860. Milne Edwards. *Hist. Cor.*, t. III, pag. 248 (Sinonimia).

Parecchi frammenti di corallario debbono sicuramente ascriversi alla presente specie. Con sezioni e levigazioni sono riuscito a riconoscere tutti i caratteri anatomici.

La forma generale non si può completamente riconoscere, ma doveva sicuramente essere rotondeggiante e più o meno convessa. I calici oltre ad essere un poco differenti fra loro sono pure misti ad altri più piccoli. I calici in genere sono poligonal. Le teche relativamente sottili e di uguale spessore lungo il polipierite, ciò che toglie il dubbio della possibilità che la forma possa appartenere al gen. *Pachypora*, dove lo spessore cresce verso la superficie esterna. Le dimensioni dei calici sono ben diverse, i diametri calcinali maggiori raggiungono raramente i mm. 3; la maggior parte misurano i 2 mm.

<sup>(1)</sup> Weisermel W., *Die Gattung Roemeria M. Ed. u. H. und die Beziehungen zwischen Favosites und Syringopora*. *Zeits. d. Gesell.*, vol. XLIX, 1897.

I pori delle teche sono riuscito a vederli solo in rarissimi casi, appunto tale impossibilità mi aveva fatto ritenere che gli esemplari dovessero ascrivere piuttosto alla *Chaetitiinae*. Dove li ho osservati si sono mostrati in una sola serie, abbastanza ravvicinati, rotondi. Questo è un carattere però che difficilmente si può constatare.

Ben chiare ho potuto vedere le granulazioni che si trovano nella superficie interna quasi a formare dei setti spiniformi.

Le tavole, sottili, orizzontali, sono molto vicine fra di loro poco più di mm. 0,5. sino a più di mm. 1.

Questa specie si distingue dalla *F. Gothlandica* per molti caratteri, come già rilevarono molti autori. Ora è necessario distinguerla dall'affine *F. Graffi* Penecke (*Graz. Dev.*, pag. 604, tav. IX, figg. 7-9; tav. XI, fig. 8) cui somiglia moltissimo. Se ne allontana però specialmente per la presenza dei setti spiniformi, che mancano nella *Graffi*, per il maggior diametro dei polipieriti, per l'andamento di questi, ecc. ecc.

La presente conosciutissima specie è citata in molte località del Devoniano di Inghilterra (Devonshire), di Spagna, di Francia, della Germania, della Russia e persino dell'America settentrionale e dell'Australia.

Il Frech (1887, *Dev. Ostalpen*, pag. 678) cita la specie nel Dev. med. del fianco orientale di Osternigg e nel 1894 (*Karn. Alpen*, pag. 263) nello stesso piano al Piccolo Pal.

## II. Gen. **Pachypora** Lindström.

Questo genere dal Frech si riunisce, come dicemmo, al gen. *Favosites*. Esso può ben esserne separato per parecchi caratteri, come si rileva dalla diagnosi del genere stesso dettata dal fondatore: « Calices annuliformes, ad summitates ramulorum oblique semilunati, septis sparsis spiniformibus. Strata densissima, tenuissime lamellata calyces circumdant unde hi in superficie spatium aliquanto inter se distantes, muri canaliculis perforatis » (*Anteckn. om Anthozoa*, tab. 1873, pag. 14). Inteso così il genere ed ammesso, in esso vengono a trovare il posto parecchie specie che hanno vagato da un genere all'altro.

### *Pachypora reticulata* Goldfuss sp.

Tavola, fig. 14.

*Favosites reticulata* Milne Edwards. *Hist. Cor.*, tom. III, pag. 255 (sinonimia).

» » Frech, *Koral. Oberd.*, pag. 104.

*Pachypora reticulata* Penecke, *Graser Devon.*, pag. 609.

Questa specie è rappresentata da parecchi esemplari, abbastanza ben conservati e con i caratteri specifici riconoscibili.

La forma generale è in rami, che dicotomicamente si dividono; non mancano però quelli che sono coalescenti, in modo da formare un assieme molto somigliante alla fig. 2 c del Goldfuss (*Petref. Germ.*, tav. XXVIII). I calici misurano meno di un mm. di diametro mentre le pareti sono forti, ma relativamente sottili. Le tavole

sono presenti, ma meno che in altre forme congeneri. I pori si vedono solo, come soluzioni di continuità, nelle sezioni; essi si mostrano rari e piccoli. Distinti finalmente sono i setti spiniformi che si osservano entro la teca di alcuni polipieriti meglio conservati.

I caratteri generici rispecchiandosi completamente nella nostra specie, non è necessario dimostrare, col Penecke, la ragione per la quale si ascrive al presente genere.

La specie è conosciuta in moltissime località del Devoniano della Francia (Brest, Nehou), dell'Inghilterra (Torquay), di Spagna (Asturie), di Russia (Uchta), di Germania (Eifel, Gerolstein, Esch, Soetanich e Bensberg).

Il Frech (*Karn. Alpen*, pagg. 261, 263, 264) la cita nel Devoniano medio, nella parte inferiore di esso del Kollinkofel, con dubbio; al M. Pal piccolo ed al Poludnigg. Già lo Stache però (loc. cit., pag. 321) la citava nel membro più elevato del Devoniano inferiore col nome di *Favosites spongites* Gold.

### III. Gen. *Alveolites* Lamk.

Questo genere fu fondato dal Lamark (*Syst. anim. s. vert.* 1801) e dal DeFrance, ma con poca precisione di caratteri diagnostici. Fu lo Steininger che nel 1831 lo precisò dandogli, col suo nome, anche la diagnosi (*Observ. foss. calc. interm. Eifel. Mém. Soc. Géol. Franc.*, vol. I, pag. 335, Parigi 1834). Se ne occuparono emendandolo il Blainville, Phillips, Milne Edwards, Haime, Nicholson ed altri.

Fra i caratteri di distinzione specifica si conferisce molto valore alla direzione dei polipieriti rispetto alla superficie generale del polipajo. Per il modo con cui si isolano i fossili dalla roccia che l'include, cioè per erosione, non mi è concesso di potermi servire di tale carattere. Tuttavia tenendo conto da quanto è dato osservare, i nostri esemplari appartengono al gruppo delle specie con polipieriti obliqui sulla superficie generale esterna.

#### *Alveolites suborbicularis* Lamk.

Tavola, fig. 15-17.

- 1860. Milne Edwards, *Hist. Coral.*, tav. III, pag. 263 (sinonimia).
- 1879. Nicholson, *Tabul. Cor.*, pagg. 126-128, tav. VI, figg. 2, 2 b.
- 1881. Quenstedt, *Korallen*, pag. 46, tav. CXCIV, figg. 57-60.
- 1883. Boemer F., *Lelhaea geognostica*, pag. 442, tav. XXVI, fig. 4.
- 1885. Frech, *Koral. Oberder. Deutsch.*, pagg. 108-110, tav. VIII, fig. 2.
- 1894. Penecke, *Graser Devon.*, pag. 45.

La direzione dei polipieriti nei frammenti che ho in istudio fanno ritenere il polipajo irregolare. I calici sono vicini fra di loro e grossolanamente subtriangolari, messi in giro verso l'esterno. Nei calici ben conservati si osserva distintamente una piccola cresta che si oppone alla parte foggjata a semiluna. Ve ne sono di quelli alquanto irregolari, non sempre riportabili alla forma generale. Solo in qualche raro



caso ho osservato i fori della parete. Le dimensioni sono per il diametro maggiore di circa un mm.; mentre la metà misura quello ad esso perpendicolare.

Questa specie è la tipica del genere. Essa è conosciuta in moltissime località della Germania, Belgio, Inghilterra, Polonia, Austria, Spagna, ecc.

Le località generalmente sono del Devoniano medio. Infatti gli esemplari studiati dal Frech appartengono: 1° nella parte inferiore degli strati a Calceola (Ripsdorf); 2° nel membro superiore degli strati a Calceola (frequente), Gerolstein, Rommersheim; 3° strati a Crinoidi; Soetenich, Gerolstein, Rommensheim; 4° *Stringocephalenkalk*; Refrath, Dillenburg, Brilon, Elbingerode; 5° Devoniano superiore parte inferiore; Namur, Stollberg, Lagugenaubach, Ammenau, ecc.

Il Penecke la riporta in tutti e tre i piani in cui divide il Devoniano medio di Graz. Il Frech poi la cita anche (*Karn. Alp.*, pag. 263) nel Devoniano medio al versante settentrionale del Piccolo Pal della Carnia.

### Fam. HELIOLITIDAE.

La famiglia delle *Heliolitidae* ha formato, non è molto tempo, oggetto di studio al chiaro prof. G. Lindström<sup>(1)</sup>. Nel suo magistrale lavoro non solo troviamo raccolto ordinatamente quanto già era in patrimonio della scienza; ma ancora il frutto delle personali osservazioni. La sagacia degli apprezzamenti sopra la bibliografia e la sapienza delle ricerche costituiscono i due precipui meriti del venerando nostro maestro. In tal modo riuscirebbe inutile qualsiasi nuova osservazione intorno al recente lavoro del Sardeson<sup>(2)</sup>, che per ultimo si era occupato di questa famiglia. Anche il Frech<sup>(3)</sup> aveva trattato il medesimo argomento e propose di dividere l'ordine *Heliolithoidea* nelle famiglie: *Heliolitidae*, *Plasmoporidae* e *Fistuliporidae*. Il Lindström così propone di dividere la prima delle menzionate famiglie:

#### Tribus I. *Heliolitinae*.

- Gen. 1. *Heliolites* Dana.
- 2. *Cosmiolithus* n.
- 3. *Proheliolites* Kiaer.

#### Tribus II. *Plasmoporinae*.

- Gen. 4. *Plasmopora* E. H.
- 5. *Propora* E. H.
- 6. *Camptolithus* n.
- 7. *Diploëpora* Quenst.

#### Tribus III. *Pycnolithinae*.

- Gen. 8. *Pycnolithus* n.

<sup>(1)</sup> Lindström G., *Remarks on the Heliolitidae*, K. Sv. vet. Akad., Hand. Band. 32, n. 1. Stockholm 1899.

<sup>(2)</sup> Sardeson F. W., *Ueber die Beziehungen der fossilen Tabulaten zu den Alcyonarien*, N. Jahrbuch, Min. Beil. Band X, 1896.

<sup>(3)</sup> Frech F., *Neues Jahrbuch f. Mineral.*, 1897, pag. 214.

Subfam. *Coccoseridae*.

Gen. 1. *Coccoseris* Eichwald.

" 2. *Protarasa* E. H.

" 3. *Acantholithus* n.

Di tutti questi generi fra i fossili in istudio vi sono solamente rappresentanti del seguente genere:

IV. Gen. *Heliolites* Dana.

La lunga e complicata storia di questo genere è diffusamente e con chiarezza svolta nel citato lavoro del Lindström, cui rimando anche per la sinonimia. Ivi sono pure descritti minutamente i caratteri anatomici generici e specifici traendo partito dalle antecedenti cognizioni e dallo studio delle specie svedesi perfettamente conservate.

Ultimamente si è occupato di questo genere il Gregory <sup>(1)</sup> a proposito del gen. *Polytremacis* e dei suoi antenati. Il Gregory dopo aver descritto il tipo e la struttura anatomica delle specie del gen. *Polytremacis*, passa a far rilevare le affinità del genere in istudio con le *Helioporidae* e con le *Heliolitidae* e specialmente col gen. *Heliolites*. Raccoglie infine le specie che egli ordina secondo la classificazione che propone, come sintesi del proprio lavoro. Però il Gregory non ha certamente consultato l'intera bibliografia che riguardava il tema, dacchè non menziona l'*Heliopora supergiana* Mich. sp. (Michelin, *Icon. zooph.*, pag. 66, tav. 13, fig. 10 a, b) e non ha preso conoscenza di ciò che ebbi a scrivere e figurare intorno alla *Heliopora Bellardii* H. alla *Heliopora oblita* ed alla *Polytremacis abdita* <sup>(2)</sup>.

Mancandomi l'indispensabile materiale, non posso completamente seguire e ponderare le discussioni che fanno il Sardeson, il Lindström ed il Gregory; tuttavia tenendo conto dei loro scritti e delle loro figure in rapporto ai miei studi sopra il medesimo oggetto, mi sembra che l'affinità asserita dal Gregory non sia del tutto dimostrata. Non posso escludere, anzi reputo probabile, che qualche specie del complesso genere *Polytremacis* offra delle somiglianze con alcuna delle *Heliolitidae*, ma finora non fu ancora illustrata. Laonde, sino a che il Gregory non adduca altri nuovi e più validi argomenti, penso che, almeno provvisoriamente, non è accertata la parentela fra i gen.: *Heliopora* ed *Heliolites*.

Acciò scaturisca chiaro il valore cronologico delle forme di questo genere, rac-

<sup>(1)</sup> Gregory W., *Polytremacis and the Ancestry of Helioporidae*, Proceed. of the Royal Society, vol. 66, 1899.

<sup>(2)</sup> De Angelis, G. *I Corallarii dei terreni terziari dell'Italia settentrionale*, collezione Micheliotti. Mem. R. Accad. Lincei, ser. 5<sup>a</sup>, vol. I, Roma 194 (pagg. 15, 16, figg. 2 e 3 nel testo, tav. I, figg. 3, 4).

colgo, in un quadro, quanto finora si conosce intorno alla distribuzione geologica delle forme che poi passerò a descrivere.

	SILURIANO		DEVONIANO		
	Infer.	Super.	Infer.	Medio	Super.
1. <i>Heliolites interstinctus</i> L. sp. . . . .	+	+	+	..	..
2. " " var. <i>devonica</i> de Ang. . . . .	..	..	..	..	..
3. " <i>porosus</i> Goldf. . . . .	..	+	+	+	..
4. " " var. <i>Lindströmi</i> de Ang. . . . .	..	..	..	..	..
5. " <i>Barrandei</i> Pen. . . . .	..	+	+	+	..

Il gen. *Heliolites* nella regione delle Alpi orientali è già menzionato nel lavoro geologico delle Stache (<sup>1</sup>), il quale gettava con quello le salde basi della geologia di quella estesa ed interessante regione. Come avremo occasione di ricordare nominarono il gen. *Heliolites* per la stessa regione il Penecke, il Frech ed altri. Nella citata monografia del Lindström si teneva pur conto di parte del materiale, che io stesso aveva comunicato all'autore, delle Alpi carniche italiane; non giungendo in tempo l'apposita Nota che aveva scritta nello stesso anno (<sup>2</sup>) e che faceva seguito alla preventiva più volte citata del 1895. Mi compiacevo affermare che in quella speciale Nota sugli *Heliolites* della nostra Carnia non debbo cambiar nulla; tuttavia è necessario che più chiaramente esponga alcune particolarità geologiche e storiche traendo profitto della monografia del Lindström, alla quale rimando per la bibliografia del genere, per la sua distribuzione corologica e cronologica, e per le descrizioni dei caratteri anatomici delle singole forme.

*Heliolites interstinctus* L. sp.

Tavola, figg. 18, 19.

Sinonimia in Lindström, loc. cit., pag. 41-48, tav. I, fig. 1-36; tav. II, fig. 1-2; tav. III, fig. 1-2.

La fig. 18 della tav. I, rappresenta lo stesso esemplare che raccolsi in Carnia e che figurai nella Nota sul gen. *Heliolites* (fig. a) e che riporto ora nella fig. 19.

Riporto a questa forma alcuni esemplari massicci e che probabilmente erano emisferici. Infatti la direzione dei calici è abbastanza regolarmente raggiata. Ora però i polipaj sono spianati a causa della forte erosione che hanno subito.

I calici sono quasi tutti delle stesse dimensioni; abbastanza vicini, ma sempre circolari. I calici sono lontani fra di loro alcune volte 1,5 mm. ed altre 3 mm. e più.

(<sup>1</sup>) Stache G., *Ueber die Silurbildungen der Ostalpen mit Bemerkungen über die Devon-, Carbon-, und Perm-Schichten dieses Gebietes*. Zeits. deuts. geol. Gesell. vol. 35, 1884.

(<sup>2</sup>) De Angelis G., *Il gen. Heliolites nel Devoniano delle Alpi Carniche italiane*. Boll. Soc. geol. ital., vol. XVIII (1899), fasc. 1, Roma 1899.

Si scorgono costantemente 12 setti poco sviluppati e sottili, ma costantemente uguali fra di loro.

La teca calicinale di poco si differenzia in spessore dalle pareti del cenenchima dei canali; tuttavia è sempre distinta.

Le tavole sono numerose, vicine, ben sviluppate e quasi tutte disposte orizzontalmente con una certa regolarità.

Il cenenchima è formato da canali poligonali, alquanto irregolari ed ineguali fra di loro, con traverse orizzontali che li tagliano ad angolo retto. Il diametro medio dei canali del cenenchima oscilla vicino al mm. 0,5.

Lo stato di conservazione degli esemplari non mi permette di dire della columella. Le sezioni invece longitudinali e quelle trasversali mi hanno fatto cogliere i diversi casi di propagazione. Questa è per gemmazione o nel cenenchima, o nell'epiteca, od intracalicinale.

Paragonando i nostri esemplari con quelli siluriani descritti e figurati dai diversi autori non è difficile cogliere parecchie differenze, che costituiscono nell'insieme uno stato di evoluzione per i nostri meno antichi polipai. La differenza più appariscente è riposta nella maggiore dimensione; tuttavia si nota pure una più forte diversità fra i calici ed i canali ed una troppo grande uguaglianza dei setti: caratteri tutti che non si riscontrano negli esemplari siluriani.

Tutte le altre particolarità anatomiche che sono riuscito ad osservare corrispondono, nei limiti delle differenze specifiche, a quelli descritti e figurati accuratamente dal Lindström nello studio particolareggiato intorno a questa specie, nella quale ha incluso anche l'esemplare della Carnia che ora sono tornato a descrivere.

La corologia della forma ed il suo valore cronologico facilmente si raccolgono dalla numerosa bibliografia. La nostra specie fu trovata nel Siluriano inferiore della Russia (Kiaer) ed in quello superiore della Russia asiatica (Lindström), della China a Tsiën-shui (Richthofen), di Petschora (Keyserling), della Boemia, dell'Inghilterra (Lindström), del Nord America (Hall). È pur citata nel Devoniano di Nehou, dipartimento della Manche (Milne Edwards ed Haime). Nella Svezia è frequentissima nel Siluriano inferiore ed in tutte le zone (a-h) del Siluriano superiore (Lindström).

Lo Stache (*Silurbildungen der Ostalpen*, pag. 340 e 376) trovò un corallario che credette affine a questa specie nel Siluriano Superiore di Monte Canale, nella valle del Dogano.

Qualche esemplare in istudio si allontana abbastanza dalla specie e per questo già istituì la varietà (loc. cit., pag. 6 e 7, fig. b):

*He. interstinctus* var. *devonica* de Angelis.

Tavola, fig. 20.

Sgraziatamente la cattiva conservazione non ci permette uno studio accurato, quindi è necessario accontentarsi di ciò che è dato rilevare. La sola figura basta per far conoscere le differenti dimensioni dalla forma tipica. Il calice figurato è il maggiore trovato nelle sezioni, mentre generalmente i calici presentano un diametro che oscilla intorno ad un mm. Anche i canali sono proporzionalmente più piccoli. Tali

caratteri sporadicamente s'incontrano anche negli esemplari della specie tipica, in modo che il passaggio è graduale fra questa e la varietà ben riconoscibile della Carnia. Non è necessario che aggiunga che tutti gli altri caratteri anatomici corrispondono a quelli dell' *He. interstinctus*, in modo da non potersi allontanare gli esemplari che per l'istituzione di una varietà, la quale specialmente riposa sulle minori dimensioni di tutti gl'individui del polipaio.

*Heliolites porosus* Goldfuss sp.

Tavola, fig. 21.

Sinonimia in Lindström, loc. cit., pagg. 53-58 tav. II, figg. 29-37; tav. III, figg. 3-7. Gli esemplari della Carnia sono identici a quelli di Eifel, come si può vedere dal paragone delle figg. 30 e 31 della II tav. con quella già riportata da me (loc. cit., pagg. 7-9, fig. c),

I polipai che riferisco alla presente specie sono massicci. Dalla direzione radiale dei polipieriti si comprende facilmente che il polipaio doveva essere arrotondato, subgibboso ed in qualche caso pure cilindrico. L'erosione che è stata maggiormente attiva in certe direzioni subparallele alla superficie esterna, ci fa inferire che il polipaio doveva essere formato da strati sovrapposti ben distinti.

I calici appena oltrepassano un mm. di diametro, sono piuttosto vicini fra di loro, intercedendo spesso meno di un mm.; solo in rari casi v'ha una distanza maggiore.

Generalmente ogni mm. comprende tre canali del cenenchima, essi però non sono uguali fra loro. Le pareti dei canali sono sensibilmente più sottili di quelle delle teche dei calici.

I setti, in numero di dodici, sono tutti uguali e si protendono verso il centro del calice.

Le traverse, la gemmazione, ecc., si riscontrano nella maggior parte degli esemplari come è descritto per la forma tipica; in alcuni però si osservano delle differenze che mi permisero l'istituzione di una nuova varietà che denominai dal venerando maestro (loc. cit., pag. 9):

*He. porosus* var. *Lindströmi* de Angelis.

I calici misurano meno di un mm. di diametro e sono diversamente lontani fra di loro; la distanza però che sempre vi intercede è costantemente minore ad un mm.

Dei canali grossolanamente poliedrici se ne contano generalmente tre per ogni mm. di lunghezza.

I setti, a causa della cattiva conservazione, non si vedono protendere di molto verso il centro calicinale, essendo essi probabilmente distrutti od assorbiti.

Gli altri caratteri corrispondono a quelli della forma tipica con leggere ed appena apprezzabili differenze. Il carattere adunque precipuo della varietà è riposto sulle minori dimensioni.

L' *Hel. porosus* ha una distribuzione geografica molto vasta, infatti è citato in località della Svezia, dell'Inghilterra, del Belgio, della Germania, dell'Austria, del .

l'Italia, del Turkestan ecc., come si può facilmente rilevare dalla lunga sinonimia della specie.

Il valore cronologico è generalmente indicato nel Devoniano inferiore e medio, e specialmente nel calcare a *Stringocephalus*; ma non manca la specie nel Siluriano superiore, come nella Svezia.

L'*Hel. porosus* fu già citato nelle località delle Alpi orientali dallo Stache, ma quelli esemplari debbonsi riferire, col Penecke, alla specie seguente.

Il Penecke però nel Devoniano medio di Graz, tanto nel piano a *Cultrijugatus* come in quello a *Calceola*, descrive questa specie, riferendo anch'egli che quegli esemplari corrispondo perfettamente a quelli dell'Eifel.

*Heliolites Barrandei* Penecke.

Sinonimia in Lindström, loc. cit., pagg. 58-60, tav. III, figg. 8-12, 17-37.

Dai vari resti che ho in studio, conservati perfettamente, posso congetturare che il polipaio era massiccio e di notevole sviluppo.

I calici misurano poco più di un mm. di diametro e sono abbastanza vicini fra di loro, oscillando la distanza fra 0,5-1 mm.

I canalicoli del cenenchima sono rozzamente poligonali, quantunque il Penecke li dica rotondi. Ciò corrisponde anche alle osservazioni ed alle figure citate 9, 10, 11, 17, 19, 22, 23, 24 del Lindström. Quando però gli esemplari non sono ben conservati allora i canali diventano rotondi. Il diametro dei canali del cenenchima è di mm. 0,3 e se ne trovano anche tre fra un calice e l'altro; mentre generalmente ve ne ha uno o due soli. Quest'ultimo carattere corrisponde alla descrizione ed alle figure del Lindström e non a quelle del Penecke, quantunque il primo abbia pur studiato gli esemplari (fig. 24) sopra cui fondò la specie il secondo.

I dodici setti sono ben chiari e raggiungono il centro portando al margine interno forti spine che terminano con ingrossamenti a modo di bolle. Questi in verità esistono nei nostri esemplari, ma non perfettamente conservati, a causa della delicatezza delle spine.

Le tavole orizzontali sono sottili in relazione della teca e sono lontane fra di loro la metà ed un quarto del diametro calicinale; nei canali del cenenchima invece s'intercalano ogni mm. o mezzo,

Tutti gli altri caratteri corrispondono esattamente a quelli che presentano gli esemplari tipici.

È conosciuto l'*Hel. Barrandei* in tutti gli strati (a-h) del Siluriano superiore della Svezia (Lindström) e nella parte superiore del Devoniano inferiore di Graz (Frech, Penecke).

La specie fu fondata dal Penecke (*Fauna . . . Korallenriffe Ostalpen*, pag. 271, figg. 1-3, 1887) sopra esemplari provenienti dal Riff di Vellach, che avevano ricevuto dallo Stache la denominazione di *Hel. porosa* e di *Hel. cfr. porosa* (*Sil. Ostalpen*, pag. 376). Il Frech (*Karnischen Alpen*, 1894) trovò nel *Mitteldevon* dei Karawanchen l'*Hel. Barrandei* insieme allo *Stringocephalus Burtini*; mentre che nello stesso piano

cronologico ad Osternigg, sino dal 1885 aveva raccolto l'*Hel. vesiculosus* Penecke (*ibid.*) i cui esemplari debbonsi ritenere non diversi dall'*Hel. Barrandei*.

Interessante è l'abbondanza di questa specie in un piano del Devoniano inferiore presso Graz. Ivi ha dato il nome al livello superiore del Devoniano inferiore. E perchè sono molte le analogie geologiche, sia petrografiche che faunistiche, fra la nostra Carnia ed i dintorni di Graz, tale fatto era degno di essere posto in luce. Non è però sicuro (come vedremo) il riferimento cronologico del piano in discorso.

La varietà *Hel. Barrandei*, var. *spongodes*, Lindström (loc. cit., pag. 60, tav. III, figg. 13-16; tav. IV, fig. 1) è specialmente descritta sopra esemplari provenienti da due livelli (b, c) del Siluriano superiore di Svezia (Wisby).

#### V. Gen. *Cladochonus* M' Coy.

Due polipieriti immersi nella massa di una *Stromatopora* debbonsi riferire, con moltissima esitazione, a questo genere. Causa del dubbio è la pessima conservazione. I caratteri però che si possono scorgere parrebbe che corrispondessero abbastanza bene al *C. tubaeformis* Ludwig sp. (*Leidendrocyathus tubaeformis*. *Coral. aus palaeolith. Formationen*, pag. 213, tav. LX, fig. 1 a-g); ma non oso affermarlo. Questa specie è ben conosciuta nel Devoniano superiore della Germania, come si rileva dal Frech. (*Kor. Oberd. Deuts.*, pag. 114). Che io sappia non è conosciuto questo genere nel Devoniano della regione in istudio, mentre già ebbi a descrivere la *Monilipora* (*Cladochonus*) *macrostoma* nella prima di queste contribuzioni (pagg. 6-7) per il Carbonifero di M. Pizzùl.

#### VI. Gen. *Aulopora* Goldfuss.

Questo genere è conosciuto in tutti i piani a coralli del Devoniano.

##### *Aulopora serpens* Goldf.

1860. Milne Edwards, *Hist. nat. Corall.*, tom. III, pag. 320 (con Sinonimia).

1870. Nicholson, *Pal. Cor.*, pag. 219.

1873. Roemer F., *Leth. palaeoz.*, pag. 521, tav. XXVI, fig. 10.

1886. Frech, *Koral. Oberd. Deuts.*, pag. 15, tav. IX, fig. 1.

1894. Penecke K. A., *Graser Dev.*, pag. 23 (*Aulopora* sp.).

Alcuni esemplari rivestiti in parte o totalmente da altri organismi appartengono a questa specie e più precisamente alla var. *minor* del Goldfuss stesso. La loro conservazione però lascia moltissimo a desiderare e quindi ci troviamo incerti sulla specificazione. Fra gli esemplari ve ne ha di quelli che potrebbonsi riferire all'altra var. *minor*, come ad altre specie congeneri; come all'*A. tubaeformis* Gold. (*Petref. Germ.*, t. I, pag. 83, tav. XXIX, fig. 2, 1829), od alla *A. conglomerata* (*conglobata aut.*) Goldf. (*ibid.* fig. 4). I pochi caratteri che è dato poter rilevare corrispondono

specialmente all'*A. serpens* ed alla sua prima varietà nominata. Appunto questa già fu menzionata dal Frech (*Karn. Alpen.*, pagg. 261, 264) nel Devoniano medio del Kollinkofel-Kellerwand e di Osternigg (*Dev. Ostalpen.*, Zeit. Deuts. geol. Gesell. 1887, pag. 678). Il Penecke cita alla sua volta nelle Alpi orientali, nel Devoniano inf. la *minor* e la *conglobata* (sic), e nel piano a *Calceola* l'*A. tubaeformis*.

L'*A. serpens* è pur conosciuta in altre località devoniane della Francia, della Germania, della Russia e della Spagna. I giacimenti indicano che la specie diviene sempre più rara dal Devoniano medio a quello superiore.

#### Ord. STROMATOPOROIDEA Nich. e Mur.

Quest'ordine è stato definito, per quanto era possibile, dal Nicholson (<sup>1</sup>), il quale se ne è occupato con studi pazienti e dotti. L'ordine è diviso in due gruppi e cioè: *Idractinoidi* e *Milleporoidi*, il primo alla sua volta si divide nelle due famiglie: *Actinostromidae* Nich. e *Labechiidae* Nich.; il secondo nelle due famiglie: *Stromatoporidae* Nich. e *Idiostromidae* Nich. (pag. 74).

#### Fam. STROMATOPORIDAE Nich.

La famiglia è così brevemente definita: « Coenosteum having the radial and « horizontal elements so combined with one another as to give rise to a more or « less continuously reticulated skeleton. Skeleton-fibre minutely porous or tubulated. « Definite zoöidal tubes furnished with " tabulae " are developed ».

Fra i due generi ed i due sottogeneri vi ha il seguente

#### Gen. *Stromatopora* Goldfuss (Nich. *emend.*).

La diagnosi del genere si trova a pag. 91 (loc. cit.) ed ha per forma tipica la specie del Goldfuss che ora descriveremo. È necessario però ricordare le differenze che corrono fra questo genere ed il gen. *Actinostroma*, dacchè facilmente si erra nella classificazione, quantunque i due generi appartengono a due gruppi diversi dello stesso ordine.

#### *Stromatopora concentrica* Goldfuss.

Tavola, fig. 22.

1826. Goldfuss, *Petref. Germ.*, pag. 22. tav. VIII, fig. 5.

1840-47. Michelin, *Iconog. zooph.*, pag. 190, tav. XLIX, fig. 4.

1886. Nicholson, *Monogr. Brit. Strom. Introd.*, pag. 2, tav. XI, fig. 15-18.

1887. Waagen e Wentzel, *Salt Range Fossils*, tav. CXX, figg. 4 e 5; tav. CXXI, fig. 1 a-1 c (senza descrizione).

(<sup>1</sup>) Nicholson, *Brit. Strom.*, Palaeont. Society, London, 1886 e seg.



1889. Wentzel, *Ueber Fossile Hydrocorallinen*, tav. II, fig. 4, 5; tav. III, figg. 1, 2 (sole figure).  
1890. Nicholson, *Stromatoporoids*, part. III, pag. 164, tav. III, fig. 5, tav. XI, figg. 15-18; tav. XX, fig. 10; tav. XXI, figg. 1-3; tav. XXIV, figg. 9-10.

Molti frammenti di cenosteo subito riconoscibili per il carattere stromaporideo devono riportare a questa specie intesa nel senso del Nicholson. Infatti noi per quanto è possibile riscontriamo il *coenosteum* massiccio, or sferoide, or cilindrico, ora d'irregolare forma. Solo in rari casi ho potuto osservare la presenza di una membrana epitecale. Chiare sono le *latilaminae* che con la loro successione costituiscono lo scheletro, sono generalmente con andamento concentrico; ma non sempre regolare; in vero si curvano e si ondulano in varia guisa.

Le *Astrorhizae* non si vedono frequentemente a causa della conservazione degli esemplari, ma pur vi sono visibilissime in alcune levigature e sezioni. Le loro dimensioni corrispondono a quelle che ha figurato il Nicholson per la specie (tav. XXX, fig. 3). Riguardo a queste *astrorhizae* si possono osservare tutte quelle particolarità che hanno indotto a ritenere tali tubi ramificati, disposti radialmente ad un punto e comunicanti fra gli ultimi rami fra i diversi sistemi, come omologhi ai canali superficiali ramificati della superficie delle *Hydractiniae*.

L'interna struttura ci presenta chiaramente il tipo reticolato ottenendosi con la fusione dei *pilastri verticali* con i *setti tangenziali*. Le mie sezioni corrispondono benissimo a quelle del Nicholson (tav. XI, figg. 16-18). Anche il diametro delle maglie corrisponde perfettamente.

I tubi *zooidali* si scorgono facilmente e si mostrano irregolari ed attraversati da *tabulae*.

Da quanto è esposto chiaramente rimane dimostrata la presenza della presente specie nel Devoniano carnico, intesa nel senso stesso del Nicholson. Anche le altre molte osservazioni anatomiche e le differenze messe in rilievo dallo stesso autore, tutte vengono a trovare quasi perfetto riscontro nei nostri esemplari in istudio. Parecchi esemplari mostrano anche la presenza dei tubi di *Caenopora*, come frequentemente si associano anche agli altri esemplari della specie.

Intesa la specie secondo le idee del Nicholson, essa non ci si presenta tanto diffusa quanto è nominata, dacchè molti esemplari che portano questo nome debbono essere riferiti ad altro genere o a diversa specie. Così la *S. concentrica* di M' Coy? (*Brit. Pal. foss.*, pag. 65, 1851), di Bargatzky (*Die Stromatoporen des rheinischen Dev.* pag. 54, 1881) e del Frech, (*Kor. Oberdev.*, pag. 116, 1885), la quale appartiene sempre all'*Actinostroma clathratum* Nich. (Nicholson, op. cit., pag. 131, tav. I, figg. 8-13; tav. XII, figg. 1-5). La *S. concentrica* di Lonsdale (*Sit. System*, pag. 680, tav. XV, fig. 31, 1839), secondo il Nicholson, deve far parte del *Clathrodictyon striatellum* d'Orb. (Nicholson, loc. cit., pag. 156, tav. I, fig. 1; tav. V, fig. 3; tav. XIX, figg. 6-12); mentre che la *S. concentrica* di Maurer (*Fauna Kalk. Waldgirmes bei Gilssen*, pag. 108, tav. II, figg. 12 e 13) appartenerrebbe all'*Actinostroma stellulatum* Nich. (Nicholson, loc. cit., pag. 140, tav. XIV, figg. 1-8; tav. XV).

Così ristretto il significato della specie ne viene limitata anche la distribuzione. Essa si trova in parecchie località devoniane europee così nel Devoniano medio di Gerolstein in Germania, di Lummaton (Devonshire). Il Penecke (*Graser Devon.*,

pagg. 608-609) cita la presente forma nel Devoniano e specialmente negli strati ad *Hel. Barrandei*.

Il Frech (*Karn. Alp.*, pag. 261) cita la specie s. str. nel Devoniano medio del gruppo Kollinkofel-Kellerwand.

*Caunopora-status.*

Philipps descrisse sotto il nome generico di *Caunopora* degli Stromatoporoidi i quali nell'interno avevano dei tubi con parete propria. Ciò fu pure fatto da altri, come dal Bargatzky. Questi strani fossili furono in seguito studiati da parecchi e specialmente dal Nicholson (loc. cit., pagg. 110-130) il quale in una dotta Memoria ha formulato la sua teoria. Egli ritiene che i tubi appartengano ad un essere del tipo delle *Syringopora*, delle *Aulopora* e delle più recenti *Cryptangia*; i quali individui vivono commensali di altra forma, che nel nostro caso è la *Stromatopora concentrica* Goldfuss (emend. Nicholson). Il Nicholson giunse a tale risultato studiando dapprima la natura della *Caunopora*, deducendo che: « as regards theis internal structure, the 'Caunopora-tubes' are probably always tabulate ». E quindi passando in rassegna gli argomenti *pro* e *contra* delle tre diverse teorie viene a concludere che le *Caunopora* e le *Diapora*, intese in senso primitivo, sono il risultato di uno *Stromaporide* e di un *Corallo*. Fra i primi prendono parte le specie dei generi *Stromatopora* e *Stromatoporella*; fra i secondi o le specie del gen. *Syringopora* od *Aulopora*. A questa conclusione pure pervenne il Frech <sup>(1)</sup> nel 1886, discutendo sulla natura delle *Caunopora*.

Per queste ragioni il Nicholson fa sinonimi delle seguenti specie le antiche denominazioni:

*Stromatopora Hüpschü* Bargatzky (loc. cit., pag. 176) = *Caunopora placenta* Phillips <sup>(2)</sup> 1841.

*Stromatopora Hüpschü* Bargatzky (loc. cit., pag. 176) = *Caunopora placenta* Bargatzky <sup>(3)</sup> 1881.

*Stromatopora Hüpschü* Bargatzky (loc. cit., pag. 176) = *C. Hüpschü* Bargatzky 1881.

*Stromopora Bücheliensis* Bargatzky (loc. cit., pag. 186) = *Caunopora Bücheliensi* Bargatzky 1881,

*Amphipora ramosa* Phill. sp. (loc. cit., pag. 223 = *Caunopora ramosa* Phillips 1841.

La *Caunopora placenta* è citata nel Devoniano medio di Graz (Penecke, loc. cit., pag. 609) e nello stesso piano dal Frech (*Karn. Alp.*, pag. 261) nel gruppo di Kollinkofel-Kellerwand.

<sup>(1)</sup> Frech F., *Die Cyathophylliden und Zaphrentiden deut. Mitteldev. Palaeont. Abhandlung*, Berlin, 1886.

<sup>(2)</sup> Phillips, *Palaeozoic fossil of Cornwall*, 1841.

<sup>(3)</sup> Bargatzky, *Die Stromatoporen des rheinischen Devons*. 1881.

## CONCLUSIONE.

Ora raccogliamo dalla fauna descritta il valore cronologico del calcare siliceo che la racchiude. A questo scopo feci seguire ad ogni singola determinazione l'elenco delle località in cui furono già menzionate le singole specie, procurando di stabilire, il meglio che è stato possibile, il rispettivo posto nella stratigrafia.

Rimando, per amore alla brevità, ai trattati più perfetti e recenti chi desiderasse conoscere la successione dei piani e delle zone in cui si divide il sistema devoniano sia europeo che degli altri continenti. Ricordo, a questo scopo, il sintetico lavoro del Frech <sup>(1)</sup>, nel quale sono ragionatamente sincronizzati tutti i piani e le *facies* del Devoniano finora conosciuto.

Non faccio una facile erudizione spigolando nei molteplici lavori recenti sul Devoniano estrauropeo, ma solo in quelli che trattano del Devoniano dell' Europa centrale, nel quale, a causa di vicinanza, facilmente si trovano le corrispondenti formazioni isopiche ed isotopiche, con cui si potrà facilmente inferire il vero valore cronologico della nostra fauna in istudio.

\* \*

I terreni devoniani più vicini al nostro giacimento sono quelli delle stesse Alpi Carniche, in territorio politicamente non italiano, studiati da molti geologi come: Stache, Geyer e specialmente Frech. Altro terreno devoniano ben conosciuto è quello che si trova nel prolungamento orientale delle Carniche, cioè il Devoniano di Graz, ultimamente illustrato dal Penecke. Sincronizzando le serie devoniane delle Alpi Carniche e di Graz, tenendo conto di quanto hanno scritto il Frech ed il Penecke, noi riusciamo a stabilire il seguente quadro:

### DEVONIANO.

Alpi Carniche (Frech).		Graz (Penecke).
G. Calcare a <i>Clymenia</i>	SUPERIORE	Calcare a <i>Clymenia</i> . . . . . f.
F. Calcare a Brachiopodi		0
E. Strati a <i>Stringocephalus Burtini</i> .	MEDIO	Strati con <i>Cyathophyllum quadrigeminum</i> ( <i>Hochlantschkalk</i> ) . . . . . e.
D. Calcare a Corallari.		Strati a <i>Calceola</i> . . . . . d.
		Scisti calcarei di Hubenhalt. (a <i>Cultrijugatus</i> ) . . . . . c.
C. Strati a <i>Phacops Sternbergi</i> (G.).	INFERIORE	Strati a <i>Barrandei</i> (G.) . . . . . b.
B. Riffkalk.		
A. { Zona a <i>Rhynchonella Maegera</i> . Zona a <i>Tornoceras inexpectatum</i> .		Quarziti (F.) . . . . . a.

<sup>(1)</sup> Frech F., *Lethaea geognostica 1. Theil. Lethaea palaeozoica*, Stuttgart, 1897. Seguito della classica opera del Roemer F.

Della nostra fauna sono promiscue alle successioni delle due precedenti regioni le seguenti specie:

G = 0.	f = 0.
F = 0.	
E. <i>Cyath. caespitosum, vermiculare, helianthoides, End. acanthicum, Fav. Goldfussi, P. reticulata, Alveol. suborbicularis, He. Barrandei, Aul. serpens, Caunopora.</i>	e. <i>Alv. suborbicularis.</i>
D. <i>Pachy. reticulata, Alv. suborbicularis, Stromatopora concentrica, Caunopora.</i>	d. <i>Cyath. helianthoides, Hel. porosus, Alv. suborbicularis.</i>
C = 0.	c. <i>C. caespitosum, Alv. suborbicularis, Hel. porosus.</i>
B = 0.	b. <i>C. caespitosum, C. cfr. graecense, Thamn. Hörnesi, Hel. Barrandei, Stromat. concentrica, Caunopora.</i>
A = 0.	

Dal presente prospetto si ricava che la nostra fauna corrisponde solo alle due zone del Devoniano medio carnico e specialmente alla parte superiore e cioè alla zona a *String. Burtini*. Basterebbe solo questo argomento per fissare la posizione nella scala cronologica al nostro calcare di Lodinut.

Per il Devoniano di Graz non sembra, a primo esame, molto chiaro il riferimento. È necessario però ricordare che quantunque la successione dei piani riferita dal Penecke sia stimata universalmente giusta, pure alcuni sono discordi nella distribuzione delle zone nei piani. Infatti il Frech (loc. cit., pag. 298), dopo alcune osservazioni dissente dal Penecke ed attribuisce la zona a *Barrandei* (Penecke) alla parte inferiore degli strati a *Calceola*:

Oberes Unterdevon G<sub>1</sub>, *Barrandei* S. (Penecke) = Untere Calceolaschichten G<sub>2</sub> (Frech).

Similmente concluse il Frech nel magistrale seguito al lavoro del Roemer, dove nella tabella XIV (pagg. 200, 201) sotto la denominazione di *Stufe des Hel. Barrandei*, pone il *Riffkalk und geschichteter kalk bei Graz, Vellach (Karawanchen) und Osternigg (Karnischen Alpen)* e corrispondenti a G<sub>2</sub> e G<sub>3</sub>. Notisi che l'autore fece tale parallelismo dopo gli studi ragionati del Kayser e del Holzapfel<sup>(1)</sup> sopra i riferimenti del Devoniano del Reno e della Boemia. Laonde, riassumendo il numero delle specie comuni, otteniamo:

	Carnia	Graz.
Devoniano superiore . . . .	0	0
" medio , . . . .	11	11
" inferiore . . . .	0	0

\* \* \*

A corroborare quanto finora ho esposto, serve molto acconciamente il confronto istituito fra la nostra fauna e quella del Devoniano renano, conosciuta per i lavori

(1) Kayser E. u. Holzapfel E., *Ueber die stratigraphischen Beziehungen der böhmischen Stufen F. G. H. Barrandei zum rheinischen Devon*. Jahrb. k. k. geol. Reichsanstalt, B. XLIV. Wien, 1894.

di molti paleontologi e specialmente per opera del Frech per quanto riguarda i Corallari<sup>(1)</sup>. Appunto, servendosi specialmente dell'elenco che il Frech porta nel lavoro: « *Die Cyath. u. Zaphr. d. deutsch. Mitteld.*, pag. 110, si può redigere il seguente specchio dove figurano le specie promiscue nelle due località:

DEVONIANO INFERIORE. — *C. helianthoides*?, *Alv. suborbicularis* ed *Aulopora serpens*.

DEVONIANO MEDIO. — Essendo piuttosto numerose le specie in comune, le riporto, secondo le località renane, ai piani del Barrande, ciò che faciliterà ancora il paragone con il Devoniano di Boemia:

	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>	G <sub>3</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>
<i>Cyathophyllum helianthoides</i> . . . . .	..	+	+	+	..
" <i>vermiculare</i> . . . . .	+	+	..	..	..
" <i>dianthus</i> . . . . .	..	..	+	+	+
" <i>caespitosum</i> . . . . .	..	+	+	+	+
"            " <i>var. brevisseptata</i> . .	..	..	..	+	..
<i>Endophyllum acanthicum</i> . . . . .	..	..	+	+	+
" <i>torosum</i> . . . . .	..	..	+	+	+
<i>Alveolites suborbicularis</i> . . . . .	+	+	+	+	..
<i>Pachypora reticulata</i> . . . . .	..	+	+	+	..
<i>Heliolites porosus</i> . . . . .	..	+	+	+	+
<i>Aulopora serpens</i> . . . . .	..	+	+	+	+
<i>Stromatopora concentrica</i> . . . . .	..	..	+	+	..
	2	7	10	11	6

Il *C. vermiculare* e l'*Alv. suborbicularis* —, che si trovano sin dal G<sub>1</sub> (= *Cultrijugatus* - zona), — e le altre abbondano specialmente nella zona a *Calceola* (= G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>) ed a *Strigocephalus* (= H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>) e con particolar frequenza alla parte superiore della zona a *Calceola* (= G<sub>3</sub>) ed alla parte inferiore a *Stringocephalus* (H<sub>1</sub>). Le nominate zone per tutti i geologi, compreso anche il Penecke, costituiscono il Devoniano medio.

(<sup>1</sup>) Ricordo altresì: Maurer Fr., *Paleontologische Studien im Gebiet des Rheinischen Devons*. Neues Jahrb. Min. Geol. Pal. X, Beilage B. Heft. 3. 1896.

DEVONIANO SUPERIORE. — Secondo le informazioni che desumo per massima parte dai lavori del Frech (*Die Korallen Oberd. Deutschl.* ed Appendice 1885), abbiamo:

Parte inferiore  
*C. caespitosum*

Parte superiore

*Phillipsastraea ananas*,

*Alveolites suborbicularis*,  
*Aulopora serpens*,  
*Stromatopora concentrica*.

Riassumendo adunque, otteniamo: . *Devoniano inferiore* n. 2 o 3  
" *medio* " 12  
" *superiore* " 5

Considerando che le 5 forme del Devoniano superiore sono comuni a quello medio — come la prima dell'inferiore, mentre le altre due dell'inferiore si trovano pur negli altri piani — rimane luminosamente dimostrato che la fauna in istudio corrisponde specialmente al Devoniano medio, e più propriamente, per la regione renana, alla sua parte mediana.

\*\*\*

Finalmente istituisco un confronto con la fauna devonica delle Asturie e delle Cabrières (Languedoc), località ben conosciute specialmente per i lavori del Barrois (Barrois, *Terr. anciens des Asturies et de Galice* 1882; *Sur le calcaire à polyp.* *des Cabrières* 1885; *Mém. sur le calcaire à polypiers de Cabrières.* (Herault), 1886) e del Frech (*Die paläoz. Bild. von Cabrières* 1887). Ecco il quadro dei livelli sincronizzati seguendo specialmente il Frech nel suo sintetico lavoro sul Devoniano (*Leth. geogn.*) ed il Barrois (loc. cit.).

DEVONIANO.

Asturia.		Cabrières.
G. Arenarie senza fossili di Cué	SUPERIORE	Calcare a <i>Clymenia</i> . . . . . f.
F. Calcare di Candas a <i>Sp. Verneuli</i> .		Calcare bianco e rosso a <i>Goniatiti</i> . . e.
E. Arenarie a <i>Gosseletia</i> .	MEDIO	Calcare di Battaille a <i>Phillipsastraea</i>   Calcare ferruginoso del Pich de Cabrières d.
D. Calcare di Moniello.		Calcare siliceo di Ballerades a Coralli . c.
C. Calcare d'Arnao a <i>Sp. cultrijugatus</i> .		Marne di Val d'Izarne . . . . . b.
B. Calcare di Ferroñes ad <i>Athyris</i> .	INFERIORE	Calcare siliceo di Bissonnel a <i>Ph. Escoti</i>   Calcare bianco del Pich di Cabrières a.
A. Scisti e calcari di Nieva.		

Le forme comuni alla nostra fauna sono:

G. = O.	f = 0.
F. <i>C. caespitosum</i> , <i>Pac. reticulata</i> , <i>Aul. serpens</i> .	e = 0
E. <i>Aul. serpens</i> .	d. <i>C. heliant.</i> , <i>dianthus</i> , <i>caespitosum</i> , <i>Fav. Goldf.</i> , <i>Pac. reticulata</i> , <i>Hel. porosus</i> .
D. <i>Fav. Goldfussi</i> , <i>Pac. reticul.</i> , <i>Alv. serpens</i> , <i>Strom. concentr.</i>	c. <i>C. heliant.</i> <i>Fav. Goldfussi</i> , <i>Pac. retic.</i> , <i>Hel. porosus</i> .
C. <i>caespitosum</i> , <i>Fav. Goldf.</i> , <i>Pac. retic.</i> , <i>Alv. subor.</i> , <i>Aul. serpens</i> , <i>Strom. concentr.</i>	b. <i>C. heliant.</i> , <i>F. Goldf.</i> , <i>Pac. retic.</i>
B. <i>Fav. Goldf.</i> , <i>Pac. retic.</i> , <i>Alv. suborb.</i> , <i>S. concentr.</i>	a. <i>F. Goldf.</i> , <i>Pac. reticulata</i>
A. <i>S. concentrica</i> .	

Raccogliendo i dati abbiamo:

	Asturia	Cabrières
<i>Devoniano inferiore</i> . . . . .	3	0
" <i>medio</i> . . . . .	6	6
" <i>superiore</i> . . . . .	4	2

Il confronto della nostra fauna col Devoniano delle Asturie non ci offre certo il destro per legittime conclusioni, anche perchè le tre specie del Devoniano inferiore sono promiscue al medio ed una anche al superiore. Acquista un relativo valore per le omotaxiali zone delle Cabrières. Quivi infatti il paragone è eloquente e con tutta sicurezza possiamo da esso inferire che le maggiori relazioni della fauna carnica in istudio sono con il Devoniano medio e più propriamente col calcare di Ballezades (c.) e di Bataille (d.) a *Phillipsastraea*. Anche la *facies* litologica ed i fossili sembra che presentino una notevole somiglianza.

\* \*

Ho pur esaminato altri confronti; come col Devoniano della Spagna, della Bretagna, dell'Inghilterra, della Polonia e della Russia, sempre trovando le maggiori relazioni faunistiche coi livelli stratigrafici attribuiti al Devoniano medio dagli studiosi delle varie regioni. Opportuni mi riuscirono a tale riguardo gli studi del Barrois, di Milne Edwards ed Haime, del Gürich (<sup>1</sup>), dello Tschernyschew e di tanti altri, con l'esame dei quali sempre corroborai il mio convincimento. Questo poi scaturisce dal seguente quadro ricavato da tutte le informazioni che ho potuto raccogliere:

(<sup>1</sup>) Gürich G., *Nachträge zum Palaeozoicum des Polnische Mittelgebirgs*. Neues Jahrb. Min. Geol. u. Pal., vol. XIII, fasc. 2, 1900.

				DEVONIANO		
				Inferiore	Medio	Super.
<b>Tetracoralla.</b>						
1.	<i>Cyathophyllum</i>	<i>helianthoides</i> Goldf.	. . . . .			
2.	"	<i>vermiculare</i> Goldf.	. . . . .			
3.	"	cfr. <i>graecense</i> Pen.	. . . . .			
4.	"	<i>dianthus</i> Goldf.	. . . . .			
5.	"	<i>caespitosum</i> Goldf.	. . . . .			
6.	"	" var. <i>breviseptata</i> Frech.	.			
7.	"	<i>Taramellii</i> n. sp.	. . . . .			
8.	<i>Phillipsastraea</i>	<i>ananas</i> Goldf sp.	. . . . .			
9.	<i>Endophyllum</i>	<i>torosum</i> Schlüter	. . . . .			
10.	"	<i>acanthicum</i> Frech.	. . . . .			
11.	<i>Tamnophyllum</i>	<i>Hörnesi</i> Pen.	. . . . .			
12.	<i>Cystiphyllum</i>	<i>Geyeri</i> n. sp.	. . . . .			
<b>Tabulata.</b>						
13.	<i>Favosites</i>	<i>Goldfussi</i> E. H.	. . . . .			
14.	"	<i>Thildae</i> n. sp.	. . . . .			
15.	<i>Pachypora</i>	<i>reticulata</i> Goldf.	. . . . .			
16.	<i>Alveolites</i>	<i>suborbicularis</i> Lk.	. . . . .			
17.	<i>Heliolites</i>	<i>interstinctus</i> L. sp.	. . . . .			
18.	"	" var. <i>devonica</i> de Ang.	. . .			
19.	"	<i>porosus</i> Goldf.	. . . . .			
20.	"	" var. <i>Lindströmi</i> de Ang.	. . .			
21.	"	<i>Barrandei</i> Pen.	. . . . .			
22.	<i>Cladochonus</i>	sp.	. . . . .			
23.	<i>Aulopora</i>	<i>serpens</i> Goldf.	. . . . .			
<b>Stromatoporidae.</b>						
24.	<i>Stromatopora</i>	<i>concentrica</i> Goldf.	. . . . .			
<b>Appendice.</b>						
25.	<i>Caunopora</i>	<i>-status</i>	. . . . .			
Totale delle specie . . . .				11	16	8
Specie caratteristiche . . .				1	6	1



La fauna esclusivamente corallina subito ci fa riconoscere la *facies* di formazione di Riff.

Similmente il complesso della fauna, per le ragioni già addotte, deve riferirsi al Devoniano medio e specialmente alla parte superiore a *Stringocephalus Burtini*, parallelamente agli omotaxiali livelli del Kollinkofel, del Kellerwand e del Klein Pal.

A chiarire tale conclusione sono necessarie alcune osservazioni intorno alla fauna, che svolgeremo in ordine zoologico.

Tolto il *C. graecense*, determinato con qualche esitazione, e che, secondo il Penecke, appartarrebbe agli strati a *Calceola*, noi troviamo nel genere *Cyathophyllum* una specie ed una varietà caratteristica del Devoniano medio (zona a *Stringocephalus*) e cioè: *C. vermiculare*. *C. caespitosum* var. *breviseptata*. Le altre forme appartengono pure al Devoniano superiore ed inferiore.

Il gen. *Phillipsastraea* è conosciuto specialmente nel Devoniano superiore e nel Carbonifero, tuttavia se ne conoscono forme che appartengono al Devoniano medio come la *Ph. Barroisi* e *Hennahi* delle Cabrières (*d* e *c*; pag. 115). Laonde la presenza della *Ph. ananas* ringiovanisce anzi che no il nostro giacimento, senza porre seri ostacoli al riferimento al Devoniano medio, essendo stata essa trovata nell'assise inferiore del Devoniano superiore ed essendo frequente nella zona a *Sp. Verneuli* (Calcare di Candas-Barrois). Ultimamente il Gürich (loc. cit.) riporta la specie al Devoniano superiore parte inferiore.

Le due specie del gen. *Endophyllum* provengono esclusivamente da località del Devoniano medio e riferite generalmente alla zona a *Stringocephalus*.

Il *Tamnophyllum Hörnesi* Penecke che, secondo l'autore, dovrebbe riportarsi al Devoniano inferiore nella zona a *Barrandei*, invece appartiene, come abbiamo dimostrato, al Devoniano medio.

La specie *He. interstinctus* del Siluriano e del Devoniano inferiore non frapponne insuperabili ostacoli al nostro riferimento. Le specie di questo genere solo ultimamente dal Lindström (loc. cit.) furono ben determinate e quindi può l'*He. interstinctus* trovarsi pure nel Devoniano medio, come occorre nel caso presente, sotto altri nomi. Che vi sia stata per lo innanzi grande confusione nelle determinazioni specifiche di questo genere lo dimostra chiaramente la numerosa e svariata sinonimia delle forme proposta e discussa dal Lindström.

Riguardo alle altre forme non sono necessarie ulteriori osservazioni oltre quelle che si fecero nella giustificazione della determinazione. Le forme poi; *Cladochonus* sp., *Aulopora serpens*, *Caunopora*; vivendo unite ad altre specie, assumono di queste il valore cronologico.

\* \* \*

Concludendo, le 25 specie che costituiscono la nostra faunula abbracciano ben 9 forme fra nuove ed incertamente o solo genericamente determinate, rimanendone solo 17, dalle quali si deve desumere il valore cronologico.

Delle 17 ben 11 si trovano pur nel Devoniano inferiore, ma pure comuni col Devoniano medio, meno l'incerto *He. interstinctus*.

Delle 17 ben 15 sono del Devoniano medio, di cui *cinque* sono caratteristiche cioè: *C. vermiculare*, *C. caespitosum* var. *breviseptata*, *Endophyllum torosum*, *E. acanthicum* ed il *Thamnophyllum Hörnesi*.

Delle 17 solo 8 furono raccolte pure nel Devoniano superiore, di cui una finora era caratteristica, cioè la *Ph. ananas*.

Adunque il calcare oscuro siliceo di Lodinut, che racchiude la fauna studiata, appartiene sicuramente al Devoniano medio e specialmente alla sua parte superiore, alla zona cioè a *Stringocephalus*.

Alle osservazioni del Frech, — con le quali l'egregio professore mostrava diverso avviso, — spero di aver esaurientemente risposto e nell'introduzione al presente lavoro e nella descrizione delle forme.

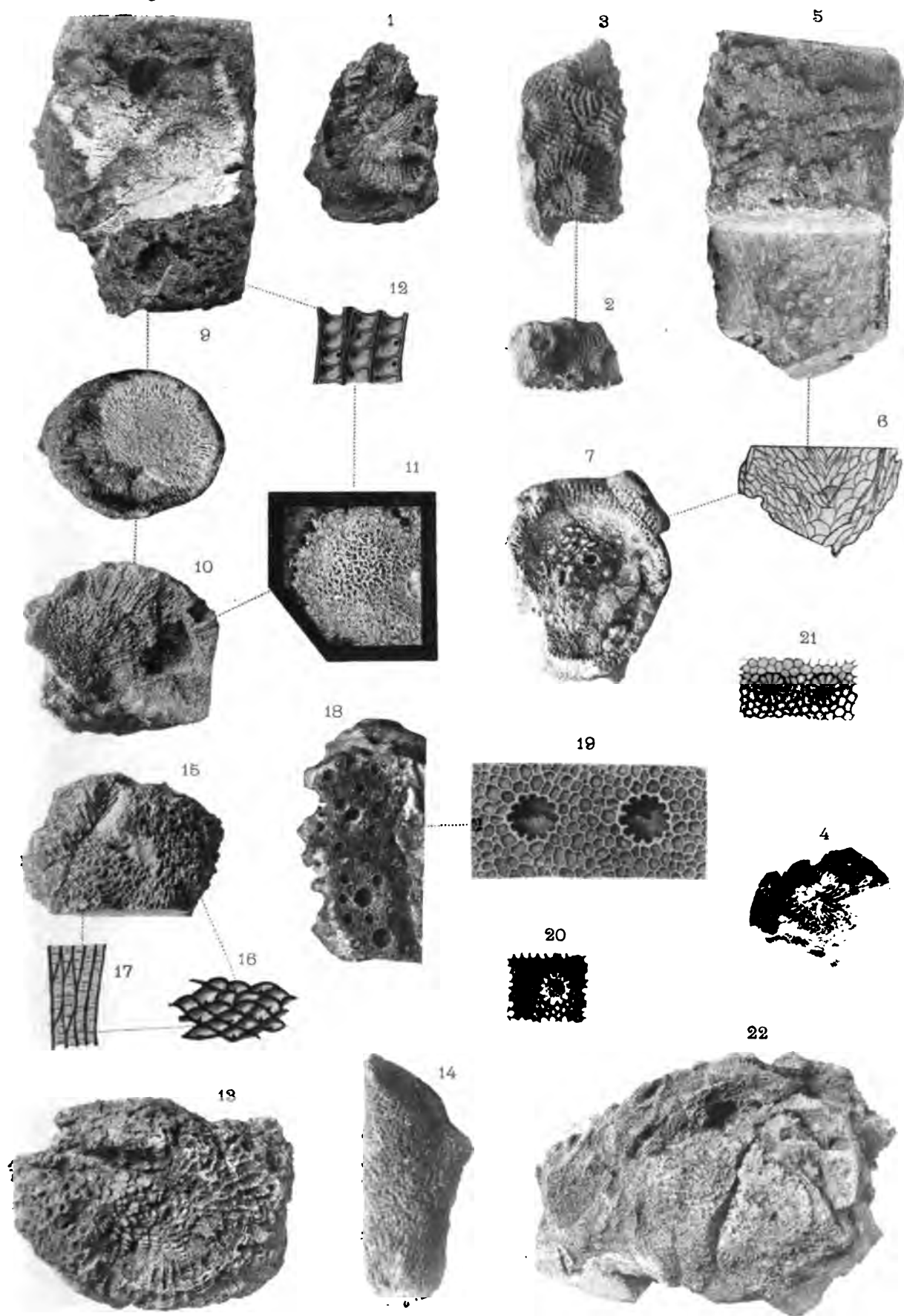
---

## SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA

---

<i>Cyathophyllum Taramellii</i> n. sp. . .	grandezza naturale . . . . .	Fig. 1
<i>Phillipsastraea ananas</i> Goldf. sp. .	grand. nat. . . . .	" 2
" . . . . .	ingrand. . . . .	" 3
<i>Endophyllum torosum</i> Schultze sp. .	grand. nat. . . . .	" 4
<i>Cystiphyllum Geyeri</i> n. sp. . . . .	grand. nat. (Sezione verticale) . . . . .	" 5
" . . . . .	grand. nat. (Sezione verticale) . . . . .	" 6
" . . . . .	grand. nat. (Calice) . . . . .	" 7
<i>Favosites Thildae</i> n. sp. . . . .	grand. nat. . . . .	" 8
" . . . . .	grand. nat. . . . .	" 9
" . . . . .	ingrand. . . . .	" 10
" . . . . .	ingrand. . . . .	" 11
" . . . . .	ingrand. (Polipieriti sezione longit.) . . . . .	" 12
<i>Favosites Goldfussi</i> E. H. . . . .	grand. nat. . . . .	" 13
<i>Pachypora reticulata</i> Goldf. . . . .	ingrand. due volte . . . . .	" 14
<i>Alveolites suborbicularis</i> Lk. . . . .	grand. nat. . . . .	" 15
" . . . . .	ingrand. (Sezione trasversa) . . . . .	" 16
" . . . . .	ingrand. (Sezione longitudinale) . . . . .	" 17
<i>Heliolites interstinctus</i> L. sp. . . . .	grand. nat. . . . .	" 18
" . . . . .	ingrand. quattro volte (Calici) . . . . .	" 19
" . . . . .	var. <i>devonica</i> de Ang. ingrand. quattro volte (Calice) . . . . .	" 20
<i>Heliolites porosus</i> Goldf. . . . .	ingrand. quattro volte (Calici) . . . . .	" 21
<i>Stromatopora concentrica</i> Goldf. .	grand. nat. . . . .	" 22

---





Sopra una classe di equazioni a derivate parziali di second'ordine  
con un numero qualunque di variabili.

Memoria del Socio ULISSE DINI

*presentata nella seduta del 14 aprile 1901.*

---

Eulero prima e poi Laplace presero a studiare le equazioni del second'ordine a due variabili  $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} + a \frac{\partial z}{\partial x} + b \frac{\partial z}{\partial y} + cz = 0$ , indicando alcuni casi nei quali la loro integrazione si può effettuare con sole quadrature.

Moutard e Darboux poi nell'ultimo trentennio ripresero questi studi nell'indirizzo aperto da Laplace; e specialmente il Darboux li svolse ampiamente formandone vari capitoli della *deuxième partie* della sua *théorie générale des surfaces*.

Legendre però dopo i lavori di Eulero e di Laplace aveva mostrato come i metodi di questi geometri possono applicarsi anche ad equazioni della forma

$$a \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} + 2d \frac{\partial z}{\partial x} + 2e \frac{\partial z}{\partial y} + gz = 0, \text{ ma senza trattarli diffusa-}$$

mente e senza coordinarli con altri studi; e così l'estensione data da Legendre ai metodi di Eulero e Laplace è appena ricordata e esposta in poche pagine in pochi trattati senza punto soffermarvisi. E sebbene la possibilità di ridurre sempre con trasformazioni reali o complesse le equazioni a derivate parziali di second'ordine di Legendre alla forma di Laplace potesse fare presentire che i metodi relativi a queste ultime equazioni, salvo le difficoltà derivanti dai processi di trasformazione, dovessero applicarsi anche a quelle di Legendre, e dovessero condurre a risultati semplici anche per queste, pure nè il Darboux nè altri presero a spingere più oltre gli studi di Legendre, trattando estesamente anche le equazioni di Legendre come con tanto acume hanno trattato quelle di Eulero e Laplace.

Ma oltre che alle classi di equazioni considerate da Legendre, i risultati di Laplace e Darboux si estendono quasi tutti a certe classi generali di equazioni lineari a derivate parziali del second'ordine, con un numero qualunque di variabili indipendenti, con un metodo che non dipende affatto dalle trasformazioni che possono servire a passare da queste classi di equazioni ad altre, ma che è invece un metodo generale diretto e uniforme col quale in conseguenza non viene fatta distinzione nè fra le equazioni di Legendre e quelle di Laplace, nè fra queste e quelle relative a un numero qua-

lunque di variabili. E sebbene si possa dimostrare che anche queste classi di equazioni a più variabili possono come quelle di Legendre, con opportune trasformazioni, ridursi al caso di quelle di Laplace a due variabili in un gran numero di casi, non cessa per questo di essere notevole che per tutte queste equazioni si abbiano processi semplici e generali che possono sempre applicarsi indipendentemente da quelle trasformazioni le quali, per le difficoltà che presentano, hanno importanza più teorica che pratica; come è notevole che questi processi mettono in evidenza l'esistenza di altre classi speciali di equazioni a più di due variabili che non si riducono a quelle di Laplace e per le quali molti dei procedimenti che si hanno per queste possono ancora applicarsi. Credo perciò utile il pubblicare questi processi generali, e io li raccolgo nella presente Memoria.

1. Prendiamo una equazione lineare a derivate parziali del second'ordine con  $n$  variabili indipendenti  $x_1, x_2, \dots, x_n$

$$(1) \quad A_{11} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2} + 2A_{12} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2} + 2A_{13} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_3} + \dots + 2A_{1,n} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_n} + \\ + A_{2,2} \frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2} + 2A_{2,3} \frac{\partial^2 z}{\partial x_2 \partial x_3} + \dots + 2A_{2,n} \frac{\partial^2 z}{\partial x_2 \partial x_n} + \\ + \dots \dots \dots + A_{n,n} \frac{\partial^2 z}{\partial x_n^2} + \\ + G_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + G_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + \dots + G_n \frac{\partial z}{\partial x_n} + Nz + H = 0,$$

o

$$F(z) + G_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + G_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + \dots + G_n \frac{\partial z}{\partial x_n} + Nz + H = 0,$$

dove

$$F(z) = \sum A_{r,s} \frac{\partial^2 z}{\partial x_r \partial x_s} \quad \text{con } A_{r,s} = A_{s,r};$$

e cerchiamo di trasformarla in un'altra della forma

$$(2) \quad k_1 \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + k_2 \frac{\partial \theta}{\partial x_2} + \dots + k_n \frac{\partial \theta}{\partial x_n} + M\theta + \\ + \alpha_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + \alpha_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + \dots + \alpha_n \frac{\partial z}{\partial x_n} + Lz + H = 0,$$

dove

$$(3) \quad \theta = a_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + \dots + a_n \frac{\partial z}{\partial x_n} + bz,$$

essendo le  $a_1, a_2, \dots, a_n, b, k_1, k_2, \dots, k_n, M, 2n+2$  quantità da determinarsi convenientemente.







Se poi quando  $A_{rr} = 0$  si sarà preso  $\frac{k_r}{k_1} = 0$ , la formola  $a_r k_r = A_{rr}$  non escluderebbe che potesse essere anche  $\frac{a_r}{a_1} = 0$ , ma allora, per quanto già notammo sopra, tutti i termini in  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_r \partial x_s}$  ( $s = 1, 2, \dots, n$ ) nella (1) dovrebbero mancare e in particolare anche  $A_{1r}$  sarebbe zero, talchè anche in questo caso  $\frac{a_r}{a_1}$  verrebbe ad essere la seconda radice della (8); mentre se  $A_{1r}$  non sarà zero, allora  $\frac{a_r}{a_1}$  non potendo essere zero, e dovendo ancora soddisfare alla equazione (8) sarà pure la seconda radice di questa; talchè in ogni caso quando  $A_{11}$  non è zero, presa per  $\frac{k_r}{k_1}$  una radice della equazione (8), per la  $\frac{a_r}{a_1}$  si dovrà prendere l'altra radice, intendendo sempre che debba essere  $k_1 a_1 = A_{11}$ .

Determinate poi in questa guisa, quando  $A_{11}$  non è zero, le  $\frac{k_r}{k_1}$  e  $\frac{a_r}{a_1}$  per mezzo delle equazioni della prima colonna e di quelle della diagonale delle (4), le altre equazioni per  $n > 2$ , col sostituirvi questi valori delle  $\frac{k_r}{k_1}$  e  $\frac{a_r}{a_1}$  daranno le  $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$  condizioni che determineranno come questi valori delle stesse  $\frac{k_r}{k_1}$  e  $\frac{a_r}{a_1}$  possano essere aggruppati, e che dovranno verificarsi fra i coefficienti delle derivate del secondo ordine nella (1) perchè la nostra trasformazione possa farsi.

E così supposto p. es.

$$\frac{k_r}{k_1} = \frac{A_{1r} + \varepsilon_r \sqrt{A_{1r}^2 - A_{11} A_{rr}}}{A_{11}}, \quad \frac{k_s}{k_1} = \frac{A_{1s} - \varepsilon_s \sqrt{A_{1s}^2 - A_{11} A_{ss}}}{A_{11}},$$

e quindi

$$\frac{a_r}{a_1} = \frac{A_{1r} - \varepsilon_r \sqrt{A_{1r}^2 - A_{11} A_{rr}}}{A_{11}}, \quad \frac{a_s}{a_1} = \frac{A_{1s} + \varepsilon_s \sqrt{A_{1s}^2 - A_{11} A_{ss}}}{A_{11}},$$

con  $\varepsilon_r = \pm 1$ ,  $\varepsilon_s = \pm 1$  quando  $A_{1r}^2 - A_{11} A_{rr}$  o  $A_{1s}^2 - A_{11} A_{ss}$  non sono zero, perchè quando una o più di queste quantità siano zero non è neppure il caso d'introdurre le  $\varepsilon_r$  o  $\varepsilon_s$ , basterà valersi della equazione  $k_s a_r + k_r a_s = 2A_{rs}$  che si trova fra le (4) per dedurne subito che quando  $A_{11}$  non è zero le condizioni stesse avranno tutte la forma seguente:

$$(A_{1r} - \varepsilon_r \sqrt{A_{1r}^2 - A_{11} A_{rr}})(A_{1s} + \varepsilon_s \sqrt{A_{1s}^2 - A_{11} A_{ss}}) + \\ + (A_{1r} + \varepsilon_r \sqrt{A_{1r}^2 - A_{11} A_{rr}})(A_{1s} - \varepsilon_s \sqrt{A_{1s}^2 - A_{11} A_{ss}}) = 2A_{11} A_{rs},$$

ovvero

$$(9) \quad A_{1r} A_{1s} - A_{11} A_{rs} = \varepsilon_r \varepsilon_s \sqrt{A_{1r}^2 - A_{11} A_{rr}} \sqrt{A_{1s}^2 - A_{11} A_{ss}},$$

e queste saranno appunto  $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$  perchè in essa  $r$  e  $s$  potranno avere tutti i valori distinti  $2, 3, \dots, n$ , e le  $\varepsilon_r$  e  $\varepsilon_s$  avranno i segni che saranno stati già fissati

nei valori di  $\frac{k_r}{k_1}$  e  $\frac{k_s}{k_1}$  e che dovranno fissarsi in modo da cercare di soddisfare tutte queste condizioni (9) quando le  $A_{1r}^2 - A_{11} A_{rr}$  o  $A_{1s}^2 - A_{11} A_{ss}$  non siano zero, cioè quando la equazione data (1) non sia di tipo parabolico rispetto alla coppia di variabili  $(x_1, x_r)$  o  $(x_1, x_s)$ .

Elevando a quadrato i due membri di questa equazione (9) e facendo semplici trasformazioni si ottiene l'altra razionale

$$(10) \quad A_{11} A_{rs}^2 + A_{rr} A_{1s}^2 + A_{ss} A_{1r}^2 = A_{11} A_{rr} A_{ss} + 2A_{1r} A_{1s} A_{ss};$$

ma questa però dovrà essere considerata insieme alla precedente quando non siano zero nè  $A_{1r}^2 - A_{11} A_{rr}$ , nè  $A_{1s}^2 - A_{11} A_{ss}$ , potendo darsi in questi casi che anche se saranno soddisfatte queste condizioni (10) per ogni combinazione degli indici  $r$  e  $s$  non lo siano tutte le (9) neppure con convenienti determinazioni dei segni delle  $\varepsilon_r$  e  $\varepsilon_s$ . E difatti una volta fissati i segni dei vari radicali, e fissato il segno di un  $\varepsilon_r$  per un valore speciale di  $r$  pel quale  $A_{1r}^2 - A_{11} A_{rr}$  non sia zero, se le (10) saranno soddisfatte la (9) determinerà il segno di  $\varepsilon_s$  per tutti i valori di  $s$  diversi da  $r$  pei quali  $A_{1s}^2 - A_{11} A_{ss}$  non sarà zero, e così verranno soddisfatte  $n-2$  delle equazioni (9); ma quando sia  $n > 3$  ne rimarranno altre  $\frac{(n-1)(n-2)}{2} - (n-2) = \frac{(n-2)(n-3)}{2}$

che potranno non essere soddisfatte coi segni ormai fissati per tutte le  $\varepsilon$  da considerarsi.

Se poi invece di partire dalla variabile  $x_1$  si parte da un'altra variabile qualsiasi  $x_h$ , per la quale però, come supponevamo pel caso della variabile  $x_1$ , il coefficiente  $A_{hh}$  sia diverso da zero, allora invece delle (9) e (10) avremo le altre

$$(11) \quad A_{hr} A_{hs} - A_{hh} A_{rs} = \varepsilon'_r \varepsilon'_s \sqrt{A_{hr}^2 - A_{hh} A_{rr}} \sqrt{A_{hs}^2 - A_{hh} A_{ss}},$$

$$(12) \quad A_{hh} A_r^2 + A_{rr} A_{hs}^2 + A_{ss} A_{hr}^2 = A_{hh} A_{rr} A_{ss} + 2A_{hr} A_{hs} A_{rs},$$

qualunque siano le altre due variabili  $x_r$  e  $x_s$ .

E così quando  $A_{11}$  fosse zero, senza però che nella (1) mancassero tutte le derivate  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}, \frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2}, \dots, \frac{\partial^2 z}{\partial x_n^2}$ , siccome nulla ci impedirebbe di considerare come prima variabile una di quelle  $x_h$  corrispondenti a quelle fra queste derivate che non mancano, allora partendo appunto da questa variabile  $x_h$  avremmo le (11) e (12) invece delle (9) e (10).

3. Consideriamo ora appunto il caso in cui alcune o anche tutte queste derivate  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}, \frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2}, \dots, \frac{\partial^2 z}{\partial x_n^2}$  mancano nella equazione data (1).

Supposto che manchi p. es. la  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_r^2}$ , allora, come abbiamo già notato, una delle due quantità  $a_r$  e  $k_r$  dovrà essere zero, ma tutte e due non potranno esserlo a causa della equazione  $k_r a_s + k_s a_r = 2A_{rs}$ , che trovasi fra le (4), a meno che nella (1) non manchino anche tutte le altre derivate seconde nelle quali figura una derivazione rispetto a  $x_r$ , ciò che pel seguito di queste ricerche (§ 13) porterebbe che nella (1) venisse a mancare anche il termine  $G \frac{\partial z}{\partial x_r}$ , e allora la (1) stessa, come equazione a derivate parziali, verrebbe a figurare come una equazione colla variabile  $x_r$  di meno.

Se poi di queste variabili ne mancheranno due almeno, p. es.  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_r^2}$  e  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_s^2}$ , senza però che manchi la derivata mista corrispondente  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_r \partial x_s}$ , allora una delle quantità  $a_r$  e  $k_r$  e una delle altre  $a_s$  e  $k_s$  dovrà essere zero, ma a causa della equazione  $k_r a_s + k_s a_r = 2A_{rs}$  non solo non potranno ora essere zero insieme le  $a_r$  e  $k_r$  o le  $a_s$  e  $k_s$ , ma neppure le due  $a_r$  e  $a_s$  o le due  $k_r$  e  $k_s$ , e quindi, in questo caso di  $A_{rr}$  e  $A_{ss}$  zero e  $A_{rs}$  diverso da zero, i soli casi che potranno presentarsi saranno quelli di  $a_r = 0$  e  $k_s = 0$  con  $k_r$  e  $a_s$  diversi da zero, e  $k_r a_s = 2A_{rs}$ , o di  $a_s = 0$  e  $k_r = 0$  con  $k_s$  e  $a_r$  diversi da zero e  $k_s a_r = 2A_{rs}$ .

E quando per  $n > 2$  manchino almeno tre di quelle derivate seconde nelle quali ambedue le derivazioni sono fatte rispetto alla medesima variabile, per esempio le tre  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_r^2}$ ,  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_s^2}$ ,  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_t^2}$ , allora nella nostra equazione delle derivate miste corrispondenti alle stesse variabili non ve ne potranno essere più di due, perchè, supposto per esempio che vi siano le due  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_r \partial x_s}$ ,  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_r \partial x_t}$ , per quanto dicemmo testè dovremo avere o  $a_r = 0$ , e  $k_s = 0$  con  $k_t = 0$ , o  $a_s = 0$  e  $k_r = 0$  con  $a_t = 0$ , e quindi a causa della equazione  $k_s a_t + k_t a_s = 2A_{st}$  dovrà essere di necessità  $A_{st} = 0$ , e la terza derivata mista  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_s \partial x_t}$  verrà appunto a mancare.

Ne segue che se  $n > 2$  per ogni terna di variabili  $x_r, x_s, x_t$  per le quali manchino le tre derivate  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_r^2}$ ,  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_s^2}$ ,  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_t^2}$  una almeno delle tre derivate miste corrispondenti dovrà mancare; e così, sempre se  $n > 2$ , quando la equazione (1) non abbia che derivate miste essa non potrà essere completa neppure rispetto a queste derivate.

4. È poi da aggiungere che nel caso particolare in cui le variabili della nostra equazione (1) sono due sole  $x_1$  e  $x_2$ , non si hanno più le condizioni (9) e (10), o (11) e (12), ma se p. es.  $A_{11}$  non è zero, i valori di  $\frac{k_2}{k_1}$  e  $\frac{a_2}{a_1}$  sono ancora determinati dalla prima delle (7) che è la sola cui allora queste equazioni si riducono; mentre quando  $A_{11}$  e  $A_{22}$  sono ambedue zero, non potendo allora essere  $A_{12} = 0$ , i soli casi da considerarsi saranno, come sopra dicemmo, quelli di  $a_1 = 0$  e  $k_2 = 0$  con  $k_1$  e  $a_2$  diversi da zero e  $k_1 a_2 = 2A_{12}$ , o  $a_2 = 0$  e  $k_1 = 0$  con  $k_2$  e  $a_1$  diversi da zero, e  $k_2 a_1 = 2A_{12}$ . Inoltre è da osservare che in questo caso di due sole variabili indipendenti  $x_1$  e  $x_2$ , la unica equazione cui si riducono le (7), o la analoga in  $a_1$  e  $a_2$ , quando vi si considerino le  $k_1$  e  $k_2$ , o le  $a_1$  e  $a_2$  come se fossero  $dx_1$  e  $dx_2$ , corrisponderà alla equazione delle caratteristiche della (1): e questo in ogni caso, non escluso quello di  $A_{11} = A_{22} = 0$ ; intendendo però allora di prendere per  $\frac{k_2}{k_1}$  le soluzioni zero o infinito, e corrispondentemente per  $\frac{a_2}{a_1}$  le soluzioni infinito o zero; e il valore di  $\frac{k_2}{k_1}$  corrispondendo a una caratteristica, quello di  $\frac{a_2}{a_1}$  corrisponderà all'altra.

E quando le variabili siano più di due, facendo con queste le varie coppie  $(x_r, x_s)$ , è chiaro che per ciascuna di queste coppie le (4) ci daranno ancora equazioni della

forma delle (7) cioè  $A_{rr} k_r^2 - 2A_{rs} k_r k_s + A_{ss} k_s^2 = 0$ , come si avranno le corrispondenti per le  $a_r$  e  $a_s$ ; e queste considerate isolatamente dalle altre, e riguardando le  $k_r$  e  $k_s$ , o le  $a_r$  e  $a_s$  come se fossero i differenziali  $dx_r$  e  $dx_s$ , corrisponderanno esse pure alle caratteristiche relative alle variabili  $x_r$  e  $x_s$ ; e ciò anche quando  $A_{rr}$  e  $A_{ss}$  siano zero, se s'introdurranno allora le soluzioni zero e infinito.

5. Tornando ora al caso generale, osserviamo che da quanto precede risulta che nel caso di  $n > 2$  le condizioni (10) o (12), sebbene trovate nel supposto che  $A_{11}$ , o  $A_{hh}$  siano diverse da zero, sussistono sempre anche se  $A_{11}$ ,  $A_{rr}$  e  $A_{ss}$ , o  $A_{hh}$ ,  $A_{rr}$  e  $A_{ss}$  sono zero, perchè allora uno almeno dei coefficienti  $A_{1,r}$ ,  $A_{1,s}$ ,  $A_{r,s}$ , o  $A_{h,r}$ ,  $A_{h,s}$ ,  $A_{r,s}$  sarà zero; e così le (9) o (11) sussistono sempre anche se le  $A_{11}$  o  $A_{hh}$  sono zero, purchè quando  $A_{1,r}$  e  $A_{1,s}$ , o  $A_{h,r}$  e  $A_{h,s}$  sono diversi da zero i segni di  $\varepsilon_r$  e  $\varepsilon_s$ , o di  $\varepsilon'_r$  e  $\varepsilon'_s$  siano presi in modo che sia  $\varepsilon_r \varepsilon_s = 1$ , o  $\varepsilon'_r \varepsilon'_s = 1$ .

Però quando nella (1) i coefficienti  $A_{rr}$  siano tutti nulli, cioè quando nella equazione stessa non figurino che derivate miste, allora nel caso di  $n > 2$  sebbene, come abbiamo detto, le (10) o (12) continuino ancora ad essere soddisfatte, i processi del § 2 per la determinazione delle  $\frac{k_r}{k_1}$  e  $\frac{a_r}{a_1}$ , e  $\frac{k_r}{k_h}$  e  $\frac{a_r}{a_h}$ , non possono continuare a valere a meno che non si introducano anche i valori infiniti come del resto già, nel paragrafo precedente, notammo che potrebbe farsi.

È facile però di vedere che anche in questo caso le equazioni della prima colonna e quelle della diagonale delle (4) servono ancora alla determinazione delle  $k$  e  $a$  e anche a quella del modo di aggrupparle, quando alle medesime equazioni se ne uniscano altre  $n - i - 1$  delle (4) stesse opportunamente scelte, supposto che siano  $i$  i coefficienti della (1) diversi da zero che figurano fra quelli  $A_{11}$ ,  $A_{1,2}$ , ...  $A_{1,n}$  della prima colonna delle (4).

Osserviamo infatti prima di tutto che, essendo  $A_{11} = 0$ , e dovendo, per quanto abbiamo detto nel § 3, escludersi il caso che  $a_1$  e  $k_1$  siano insieme uguali allo zero, mentre una di queste quantità deve essere zero, alcune delle  $A_{1,2}$ ,  $A_{1,3}$ , ...  $A_{1,n}$  a causa delle equazioni della prima colonna delle (4) dovranno effettivamente essere diverse da zero: e se si suppone quindi che  $A_{1,p_1}$ ,  $A_{1,p_2}$ , ...  $A_{1,p_i}$  con  $1 \leq i \leq n-1$  siano quelle diverse da zero, prendendo ad es.  $a_1 = 0$ , si vede che anche  $a_{p_1}$ ,  $a_{p_2}$ , ...  $a_{p_i}$  saranno diverse da zero, e si avrà  $a_{p_1} = 2 \frac{A_{1,p_1}}{k_1}$ ,  $a_{p_2} = 2 \frac{A_{1,p_2}}{k_1}$ , ...  $a_{p_i} = 2 \frac{A_{1,p_i}}{k_1}$  e  $k_{p_1} = k_{p_2} = \dots = k_{p_i} = 0$ , mentre le altre  $a_1$ ,  $a_{q_1}$ ,  $a_{q_2}$ , ...  $a_{q_{n-i}}$  saranno zero.

Prese ora fra le (4) altre  $n - i - 1$  equazioni che diano p. es. le  $A_{p_i, q_l}$  corrispondenti a uno stesso valore di  $l$  compreso fra 1 e  $i$  (1 e  $i$  incluso) e con  $l = 2, 3, \dots, n - i$ , si vede che queste si ridurranno alle seguenti  $a_{p_i} k_{q_l} = 2A_{p_i, q_l}$  e quindi daranno  $k_{q_l} = \frac{2A_{p_i, q_l}}{a_{p_i}} = \frac{A_{p_i, q_l}}{A_{1,p_i}} k_1$ , e determineranno anche le  $k_{q_2}$ ,  $k_{q_3}$ , ...  $k_{q_{n-i}}$ ; talchè in questo caso con

$$(13) \left\{ \begin{array}{l} a_1 = a_{q_1} = a_{q_2} = \dots = a_{q_{n-i}} = 0, \quad a_{p_1} = \frac{2A_{1,p_1}}{k_1}, a_{p_2} = \frac{2A_{1,p_2}}{k_1}, \dots, a_{p_i} = \frac{2A_{1,p_i}}{k_1} \\ \text{avremo} \\ k_{q_1} = \frac{A_{p_i, q_1}}{A_{1,p_i}} k_1, k_{q_2} = \frac{A_{p_i, q_2}}{A_{1,p_i}} k_1, \dots, k_{q_{n-i}} = \frac{A_{p_i, q_{n-i}}}{A_{1,p_i}} k_1, \quad k_{p_1} = k_{p_2} = \dots = k_{p_i} = 0, \end{array} \right.$$

e non rimarrà d'indeterminato che il  $k_1$ ; e le  $A_{p_i, q_l}$  con  $1 \leq i \leq n-1$ ,  $2 \leq l \leq n-i$ , per quanto si disse nel § 3 dovranno essere diverse da zero.

Un risultato simile si avrà se invece di partire da  $a_1 = 0$  si partirà da  $k_1 = 0$ ; e il nuovo sistema di valori delle  $k$  e  $a$  che si troverà sarà evidentemente quello che risulterà dal sistema precedente mutando tutte le  $a_r$  nelle  $k_r$  corrispondenti e le  $k_r$  nelle  $a_r$ .

Posti poi questi sistemi delle  $a$  e  $k$  nelle rimanenti equazioni (4) non anche considerate, si avranno subito le altre condizioni che devono sussistere fra i coefficienti dei termini di second'ordine della (1) perchè le nostre trasformazioni possano farsi; e queste terranno luogo delle condizioni (9) che si avevano nel caso in cui  $A_{11}$  era diverso da zero. Esse poi evidentemente saranno le stesse tanto pel primo sistema di valori delle  $a_r$  e  $k_r$  che pel sistema che viene dal mutare tutte le  $a_r$  nelle  $k_r$  corrispondenti e viceversa, a causa della perfetta simmetria che presentano le equazioni (4) fra le  $k_r$  e  $a_r$ .

6. Premessi questi risultati, facciamo rilevare altre particolarità notevoli delle classi di equazioni (1) alle quali vogliamo che possano applicarsi le nostre trasformazioni.

La prima di queste particolarità è relativa al caso in cui  $n > 2$  e i coefficienti  $A_{rs}$  delle derivate del second'ordine nella equazione data (1) sono tutti reali, ed è quella che per tutte le coppie di variabili  $(x_r, x_s)$  per le quali la equazione non è del tipo parabolico essa deve essere necessariamente dello stesso tipo, cioè sempre del tipo ellittico, o sempre del tipo iperbolico.

Osserviamo perciò prima di tutto che se la equazione data (1) non ha altro che derivate miste, per le coppie di variabili  $(x_r, x_s)$  per le quali nella equazione stessa mancherà la derivata mista corrispondente  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_r \partial x_s}$  il tipo dovrà evidentemente considerarsi come parabolico; mentre per quelle per le quali questa derivata vi sarà, l'equazione sarà sempre evidentemente del tipo iperbolico.

Se poi l'equazione (1) avrà alcune delle derivate  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}, \frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2}, \dots, \frac{\partial^2 z}{\partial x_n^2}$ , supposto ad es. per semplicità (come può sempre farsi) che una di queste sia la  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}$  dovremo avere le  $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$  equazioni che si hanno dalla (9) per le varie combinazioni degli indici  $r$  e  $s$ ; e poichè in queste equazioni il primo membro è reale si vede intanto che prese ad es. le due coppie di variabili  $(x_1, x_r), (x_1, x_s)$  la equazione per ambedue queste coppie dovrà essere dello stesso tipo, o per una dovrà essere del tipo parabolico; e così evidentemente per tutte le coppie di variabili  $(x_1, x_h)$  con  $h = 2, 3, \dots, n$  che contengono la stessa variabile  $x_1$ , e per le quali la equazione non risulterà del tipo parabolico, essa dovrà essere dello stesso tipo (ellittico o iperbolico).

Ne segue che posto

$$A_{1r}^2 - A_{11} A_{rr} = p_r, \quad A_{1s}^2 - A_{11} A_{ss} = p_s,$$

$p_r$  e  $p_s$  quando non saranno zero saranno dello stesso segno; e siccome la (9) ci dà

$$A_{11}^2 A_{rs}^2 = A_{1r}^2 A_{1s}^2 + (A_{1r}^2 - A_{11} A_{rr}) (A_{1s}^2 - A_{11} A_{ss}) - 2\varepsilon_r \varepsilon_s A_{1r} A_{1s} \sqrt{p_r} \sqrt{p_s},$$

avremo anche

$$\begin{aligned} A_{11}^2 (A_{rs}^2 - A_{rr} A_{ss}) &= 2A_{1r}^2 A_{1s}^2 - (A_{11} A_{rr} A_{1s}^2 + A_{11} A_{ss} A_{1r}^2) - 2\varepsilon_r \varepsilon_s A_{1r} A_{1s} \sqrt{p_r} \sqrt{p_s} = \\ &= 2A_{1r}^2 A_{1s}^2 - \{A_{1s}^2 (A_{1r}^2 - p_r) + A_{1r}^2 (A_{1s}^2 - p_s)\} - 2\varepsilon_r \varepsilon_s A_{1r} A_{1s} \sqrt{p_r} \sqrt{p_s}, \end{aligned}$$

ovvero infine

$$A_{11}^2 (A_{rs}^2 - A_{rr} A_{ss}) = (\varepsilon_r A_{1s} \sqrt{p_r} - \varepsilon_s A_{1r} \sqrt{p_s})^2,$$

e poichè se  $p_r$  e  $p_s$  non sono zero esse hanno lo stesso segno, di qui risulta subito che anche  $A_{rs}^2 - A_{rr} A_{ss}$  avrà lo stesso segno di queste o sarà zero, e con ciò il nostro asserto resta evidentemente dimostrato completamente.

È notevole poi, e questo vale anche pel caso che la equazione (1) abbia i coefficienti complessi, che se  $p_r$  e  $p_s$  saranno ambedue zero, lo stesso per la formola precedente accadrà anche di  $A_{rs}^2 - A_{rr} A_{ss}$ ; e di qui risulta che quando  $A_{11}$  non è zero se per le due coppie  $(x_1, x_r)$  e  $(x_1, x_s)$  la equazione sarà del tipo parabolico essa lo sarà anche rispetto alla coppia  $(x_r, x_s)$ , e in particolare quindi se con  $A_{11}$  diverso da zero la equazione data (1) sarà del tipo parabolico rispetto alle varie coppie  $(x_1, x_r)$  che contengono la stessa variabile  $x_1$ , essa sarà del tipo parabolico rispetto a ogni altra coppia di variabili.

Diremo d'ora innanzi per abbreviare che una equazione (1) è del tipo *parabolico* quando è di questo tipo rispetto a ogni coppia di variabili  $(x_r, x_s)$ , è di tipo *ellittico* quando è di questo tipo rispetto a ogni coppia di variabili per la quale non è del tipo parabolico, e è di tipo *iperbolico* quando è di questo tipo rispetto a ogni coppia di variabili per la quale non è del tipo parabolico, ed è di tipo *misto* negli altri casi; e così le nostre equazioni (1) quando saranno a coefficienti reali dovranno necessariamente essere di uno dei tre tipi ellittici, iperbolico e parabolico perchè possano rientrare fra quelle alle quali le nostre trasformazioni saranno applicabili.

7. L'altra particolarità delle nostre equazioni (1) che interessa molto di rilevare è relativa al numero dei sistemi di valori delle  $k$  e  $\alpha$  pei quali le nostre trasformazioni potranno essere possibili, almeno per quanto si riferisce alle condizioni che debbono aversi fra i coefficienti dei termini del second'ordine della (1), quando questi sono qualunque (reali cioè o complessi).

Per questo osserviamo prima che quando le derivate seconde che compariscono nella nostra equazione (1) sono soltanto derivate miste, allora da quanto si disse al § 5 apparisce subito che se vi sarà un sistema di valori delle  $k$  e  $\alpha$  che rendano possibile la trasformazione, ad es. il sistema (13), vi sarà anche un altro sistema distinto e uno solo, quello cioè che viene dal sistema stesso (13) mutando le  $k_r$  nelle  $\alpha_r$  corrispondenti, e viceversa.

Se poi nella equazione (1) figurerà almeno una delle derivate  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}, \frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2}, \dots, \frac{\partial^2 z}{\partial x_n^2}$  p. es.  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}$ , allora ammesso che la equazione non sia del tipo parabolico, è certo, per

quanto si disse in fine del paragrafo precedente, che fra le coppie di variabili  $(x_1, x_2)$ ,  $(x_1, x_3), \dots (x_1, x_n)$  ve ne sarà almeno una per la quale la equazione non sarà del tipo parabolico. Ne segue che se ad es., come può sempre farsi, si suppone che una di queste coppie di variabili per le quali la equazione non è del tipo parabolico sia la  $(x_1, x_2)$ , facendo  $r=2$  nella (9) e fissando il segno di  $\varepsilon_2$ , si vede che per tutti i valori  $3, 4, \dots n$  di  $s$  pei quali  $A_{1s}^2 - A_{11} A_{ss}$  non è zero il segno di  $\varepsilon_s$  verrà pienamente determinato da quello scelto per  $\varepsilon_2$ , mentre per quei valori di  $s$  pei quali  $A_{1s}^2 - A_{11} A_{ss}$  sarà zero l' $\varepsilon_s$ , come dicemmo sopra, non sarà neppure da considerarsi; e se si cambierà il segno già scelto di  $\varepsilon_2$  anche tutte queste  $\varepsilon_s$  dovranno cambiarlo, e quando le equazioni (9) vengano tutte soddisfatte col primo sistema di segni delle  $\varepsilon_s$  e  $\varepsilon_s$  lo saranno pure col secondo sistema  $-\varepsilon_2$  e  $-\varepsilon_s$ ; quindi avuto riguardo ai valori di  $\frac{k_r}{k_1}$  e  $\frac{a_r}{a_1}$  dati al § 2, si può dire che cambiando il segno di  $\varepsilon_2$

tutte le  $\frac{k_r}{k_1}$  e  $\frac{a_r}{a_1}$  verranno semplicemente a barattarsi fra loro; e se le varie equazioni (9) erano soddisfatte prima lo saranno anche dopo questo cambiamento; e così anche in questo caso quando si abbia un sistema di valori delle  $k$  e  $a$  pel quale le condizioni (4) riescano soddisfatte, si avrà soltanto anche l'altro sistema che si ottiene da questo mutando le  $\frac{k_r}{k_1}$  nelle  $\frac{a_r}{a_1}$  corrispondenti e viceversa.

E infine se la equazione data (1) sarà del tipo parabolico, essa dovrà contenere almeno una delle derivate  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}, \frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2}, \dots \frac{\partial^2 z}{\partial x_n^2}$  per es. la  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}$ , altrimenti non sarebbe del second'ordine; e allora le radici  $\frac{k_r}{k_1}$  e  $\frac{a_r}{a_1}$  della (8) saranno uguali fra loro, e non sarà più il caso neppure di parlare di scambiarle l'una coll'altra, talchè per queste equazioni non vi potrà essere che un solo sistema di valori delle  $k$  e  $a$  pei quali le (4) riescano soddisfatte.

8. I risultati ora ottenuti mettono in evidenza che quando la equazione (1) non è del tipo parabolico si hanno soltanto due sistemi distinti di valori delle  $k$  e  $a$  che soddisfino alle condizioni (4) o non se ne ha nessuno, mentre nel caso delle equazioni che sono di tipo parabolico non si può avere che un solo sistema di questi valori delle  $k$  e  $a$ . E nel primo caso si passerà dall'un sistema di valori all'altro mutando *tutte* le  $k_r$  nelle  $a_r$  corrispondenti e viceversa; e per ciò questi due sistemi di valori saranno da noi indicati con  $(k, a)$  e  $(a, k)$  rispettivamente, e saranno detti per abbreviare sistemi coniugati.

Per l'importanza poi di questo risultato specialmente pel caso delle equazioni che non sono del tipo parabolico, crediamo utile di mostrare come ad esso si possa giungere facilmente anche colla semplice considerazione delle equazioni (4).

Osserviamo perciò dapprima che trovato un sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$  pel quale le (4) riescano soddisfatte, è evidente che il sistema coniugato  $(a, k)$  le soddisferà pure; e a causa delle considerazioni dei §§ 2 e 5 ogni altro sistema non potrà aversi che mutando *alcune* o *tutte* delle  $k_r$  e  $a_r$  nelle  $a_r$  e  $k_r$  corrispondenti; talchè a prima vista parrebbe che nel caso di  $n$  variabili potessero talvolta aversi anche fino a  $2^{n-1}$  di questi sistemi.



Ora distinguiamo al solito il caso in cui la equazione (1) ha soltanto derivate seconde miste, e quello in cui ha anche qualcuna delle derivate  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}, \frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2}, \dots, \frac{\partial^2 z}{\partial x_n^2}$ , p. es. la  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}$ ; e osserviamo intanto che nel primo caso per quanto si disse al § 3 una e una sola delle due  $a_r$  e  $k_r$  per ogni valore di  $r$  dovrà essere zero; e a causa della equazione  $k_r a_s + k_s a_r = 2A_{r,s}$  se per passare dal sistema  $(k, a)$  ad un altro sistema si potesse ad es. cambiare la  $k_r$  nella  $a_r$  e la  $a_r$  nella  $k_r$  senza fare il corrispondente cambiamento fra le  $k_s$  e  $a_s$ , insieme alla precedente avremmo anche l'equazione  $a_r a_s + k_s k_r = 2A_{r,s}$ , e quindi sottraendo si troverebbe l'altra  $(a_r - k_r)(k_s - a_s) = 0$  la quale porterebbe ai casi esclusi di  $a_r = k_r = 0$ , o  $a_s = k_s = 0$ ; talchè conviene ammettere che o si mutino *tutte* le  $k_r$  nelle  $a_r$  e viceversa, o non se ne muti nessuna, ciò che mostra appunto che in questo caso non possono aversi che due soli sistemi di valori delle  $k$ , e  $a$ , cioè i due  $(k, a)$  e  $(a, k)$ .

E se l'equazione (1) avrà almeno il termine  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}$  e non sarà del tipo parabolico per modo che ad es. le  $\frac{k_r}{k_1}$  e  $\frac{a_r}{a_1}$  siano diverse fra loro, allora scrivendo la equazione precedente sotto la forma  $\frac{k_r a_s}{k_1 a_1} + \frac{k_s a_r}{k_1 a_1} = 2 \frac{A_{rs}}{A_{11}}$ , si troverà al modo stesso che il cambiamento di  $\frac{k_r}{k_1}$  in  $\frac{a_r}{a_1}$  e viceversa porterà quello di  $\frac{k_s}{k_1}$  in  $\frac{a_s}{a_1}$  e viceversa quando queste quantità siano diverse fra loro; nè sarà il caso di parlare di cambiamenti o no per le  $\frac{k_s}{k_1}$  e  $\frac{a_s}{a_1}$  quando siano uguali; e così anche in questo caso non si potranno avere che i due soli sistemi  $(k, a)$  e  $(a, k)$  di valori delle  $k$  e  $a$ , con chè il teorema resta così nuovamente dimostrato pel caso da noi ora considerato; nè è il caso di fermarci a considerare ancora le equazioni che sono del tipo parabolico, perchè per queste risulta subito l'unicità del sistema di valori delle  $k$  e  $a$  dalle considerazioni del paragrafo precedente.

9. Aggiungiamo che collegando i risultati degli ultimi due paragrafi con quelli del § 6, si può notare che quando la equazione data (1) ha i coefficienti  $A_{r,s}$  dei termini del second'ordine tutti reali, e non è del tipo parabolico, i valori delle  $\frac{k_r}{k_1}$  e  $\frac{a_r}{a_1}$ , o delle  $k_r$  e  $a_r$  corrispondenti a uno stesso indice  $r$ , per quei valori di  $r$  pei quali non sono uguali, sono contemporaneamente *tutti* complessi e coniugati, o sono *tutti* reali; e precisamente sono tutti complessi e coniugati o sono tutti reali secondochè per le coppie di variabili per le quali la equazione (1) non è del tipo parabolico è sempre del tipo ellittico, o è sempre del tipo iperbolico. E così nel primo di questi casi i due sistemi di valori  $(k, a)$  e  $(a, k)$ , che soli si possono avere per le  $k$  e  $a$ , sono complessi e coniugati per tutte quelle coppie di valori delle  $\frac{k_r}{k_1}$  e  $\frac{a_r}{a_1}$  che non sono uguali fra loro.

10. Trattandosi poi di equazioni a coefficienti  $A_{r,s}$  qualsiasi (cioè anche complessi), e sempre pel caso di  $n > 2$ , se sarà  $A_{11}$  diverso da zero, avendo riguardo ai valori dati al § 2 per  $\frac{k_r}{k_1}$  e  $\frac{a_r}{a_1}$  si trovano le formole

$$2s_r \sqrt{A_{1r}^2 - A_{11} A_{rr}} = k_r a_1 - k_1 a_r, \quad 2s_s \sqrt{A_{1s}^2 - A_{11} A_{ss}} = k_s a_1 - k_1 a_s,$$

colle quali la equazione (9) potrà porsi anche sotto la forma seguente:

$$(14) \quad 4(A_{1r} A_{1s} - A_{11} A_{rs}) = (k_r a_1 - k_1 a_r) (k_s a_1 - k_1 a_s);$$

e poichè si vede subito che questa viene resa identica dalle (4) anche se  $A_{11} = 0$ , si conclude che quando le stesse condizioni (4) sono soddisfatte questa formola sussiste sempre anche se nella equazione data si ha  $A_{11} = 0$ ; e così anche la formola generale

$$(15) \quad 4(A_{h,r} A_{h,s} - A_{rs}) = (k_r a_h - k_h a_r) (k_s a_h - k_h a_s)$$

sussiste sempre insieme alle (4) per ogni sistema di valori di  $h, r, s$ , qualunque siano le  $A_{hh}$  anche se sono tutte zero, cioè anche se la equazione data (1) ha soltanto derivate miste.

Inversamente poi quando nella equazione data (1) vi è una almeno delle derivate  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}, \frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2}, \dots, \frac{\partial^2 z}{\partial x_n^2}$ , p. es. la  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}$  o la  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_h^2}$ , le equazioni (14) insieme alle altre  $k_1 a_r + k_r a_1 = 2A_{1r}$  per  $r=1, 2, \dots, n$ , o le (15) insieme alle altre  $k_h a_r + k_r a_h = 2A_{h,r}$  sempre per  $r=1, 2, \dots, n$  possono sostituirsi alle (4), perchè ponendovi per le  $A_{1,r}$ ,  $A_{1,s}$ ,  $A_{11}$ , o per le  $A_{h,r}$ ,  $A_{h,s}$  e  $A_{h,h}$  i valori dati da queste formole si trova subito l'altra  $2A_{r,s} = k_r a_s + k_s a_r$ . E così per es. quando si siano trovati dei valori per le  $k$  e  $a$  pei quali siano soddisfatte le (14) e le altre  $k_1 a_r + k_r a_1 = 2A_{1r}$  per tutti i valori di  $r$  e  $s$  e sia  $A_{11}$  diverso da zero, anche le (4) risulteranno soddisfatte tutte da questi valori delle  $k$  e  $a$ .

E infine pel caso particolare delle equazioni (1) del tipo parabolico, sempre quando  $n > 2$ , si può osservare che le equazioni (4) verranno sempre soddisfatte da per sè per un certo sistema di valori delle  $k$  e  $a$ , quando i segni delle  $A_{r,s}$  siano dati in modo conveniente.

È evidente infatti che dovendo in questo caso una almeno delle  $A_{11}, A_{22}, \dots, A_{nn}$  essere diversa da zero, se si suppone che questa sia ad es. la  $A_{11}$ , dipendentemente dai segni e dai valori delle  $A_{1r}$  pei varî valori di  $r$ , le equazioni della prima colonna delle (3) determinano completamente i valori delle  $\frac{k_r}{k_1}$  che saranno uguali ai corrispondenti delle  $\frac{a_r}{a_1}$ , cioè si avrà  $\frac{k_r}{k_1} = \frac{a_r}{a_1} = \frac{A_{1r}}{A_{11}}$  e poichè dalle formole  $A_{1r}^2 = A_{11} A_{rr}$ ,  $A_{1s}^2 = A_{11} A_{ss}$ ,  $A_{rs}^2 = A_{rr} A_{ss}$  si deduce che  $A_{1r}^2 A_{1s}^2 = A_{11}^2 A_{rr} A_{ss} = A_{11}^2 A_{rs}^2$ , e quindi  $A_{1r} A_{1s} = \pm A_{11} A_{rs}$ , si vede subito che le (9) o (14), e quindi tutte le (4), saranno tutte soddisfatte senz'altro quando i segni delle  $A_{r,s}$  dipendano da quelli delle  $A_{1r}$  per modo che si venga ad avere  $A_{rs} = \frac{A_{1r} A_{1s}}{A_{11}}$ .

11. I risultati finora ottenuti si riferiscono tutti alle condizioni (4) o alle conseguenze di queste.

Supponiamo ora che la equazione data (1) sia della classe di quelle per le quali le (4) possono essere soddisfatte; cioè limitiamoci a considerare soltanto equazioni (1)

nelle quali i coefficienti  $A_r$  dei termini colle derivate seconde soddisfano alle condizioni (4) (e quindi a tutte le particolarità indicate nei paragrafi precedenti), per modo che si possano avere i due sistemi di valori delle quantità  $k$  e  $a$ , dei quali parlammo sopra, che soddisfano alle equazioni medesime e che si riducono a uno solo nel caso delle equazioni del tipo parabolico; e allora considerando queste quantità  $k$  e  $a$  come conosciute, e passando a considerare le (5) e (6), e osservando che in queste restano due indeterminate  $b$  e  $M$ , si vedrà che queste potranno ordinariamente servire a determinare due delle  $n+1$  quantità  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, L$  nel modo che più ci piacerà, o a soddisfare a due condizioni speciali.

Ma evidentemente quando queste ricerche si facciano per potere ridurre la integrazione della equazione data (1) a quella di due equazioni del primo ordine, il processo più semplice, e che primo si presenta alla mente, sarà quello di cercare di ottenere che la equazione (2) si riduca a una equazione del primo ordine nella sola  $\theta$ , col far sì (quando sia possibile), che le  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, L$  siano tutte zero, perchè allora basterebbe prima integrare questa equazione del primo ordine in  $\theta$ , e poi integrare la (3) che è del primo ordine in  $x$  (<sup>1</sup>).

Questo però evidentemente non sarà possibile altro che quando siano soddisfatte altre  $n-1$  condizioni particolari nelle quali, oltre ai coefficienti  $A_r$  dei termini del second'ordine della equazione data (1) e ai valori del sistema scelto per le  $k$  e  $a$ , figureranno anche i coefficienti  $G_1, G_2, \dots, G_n, N$  degli altri termini della (1), giacchè mentre le indeterminate sono soltanto le due  $b$  e  $M$ , le equazioni che verranno dalle (5) e (6) col farvi zero le  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  e  $L$  saranno  $n+1$ ; talchè anche nel caso più semplice di  $n=2$ , nel quale non si hanno condizioni fra i coefficienti delle derivate seconde, perchè il processo sia applicabile bisognerà che risulti soddisfatta una condizione speciale fra i vari coefficienti della equazione data (1).

12. Fermandoci ora a sviluppare questo processo, poniamo in modo generale, per abbreviare

$$(16) \quad \begin{cases} A_s = \sum_r k_r \frac{\partial a_s}{\partial x_r}, & K_s = \sum_r a_r \frac{\partial k_s}{\partial x_r}, & B = \sum_r k_r \frac{\partial b}{\partial x_r}, \\ \Phi_a = \sum_r a_r \frac{\partial \log \Phi}{\partial x_r}, & \Phi_k = \sum_r k_r \frac{\partial \log \Phi}{\partial x_r} \end{cases}$$

essendo  $\Phi$  il simbolo di una funzione qualsiasi finita e diversa da zero nel campo che si considera.

Allora anche queste quantità  $A_s, K_s, B, \Phi_a, \Phi_k$  si potranno riguardare come conosciute, e le equazioni (5) quando vi si facciano zero, come abbiamo detto, tutte le  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  prenderanno la forma seguente

$$(17) \quad \begin{cases} k_1 b + a_1 M = G_1 - A_1, \\ k_2 b + a_2 M = G_2 - A_2, \\ \vdots \\ k_s b + a_s M = G_s - A_s, \\ \vdots \\ k_n b + a_n M = G_n - A_n; \end{cases}$$

(<sup>1</sup>) Questo corrisponde al caso in cui la equazione data (1) abbia un integrale intermedio del primo ordine e lineare dato dalla (3).

e quando queste equazioni risultino soddisfatte, allora perchè l'indicato processo di integrazione della (1) per mezzo delle due del prim'ordine (2) e (3) risulti applicabile, bisognerà che sia soddisfatta anche l'altra  $L=0$ , essendo per la (6)

$$(18) \quad L = N - Mb - B.$$

Ora nel caso di  $n=2$  le (17) si ridurranno alle prime due soltanto e queste determineranno  $b$  ed  $M$  a meno che non sia  $k_1 a_2 - k_2 a_1 = 0$ , cioè quando la equazione non sia del tipo parabolico; quindi in questo caso delle equazioni a due variabili che non sono di tipo parabolico non si avrà altra condizione che la  $L=0$ .

Quando poi sia  $n > 2$  le equazioni precedenti (17) saranno più di due; e poichè se la equazione data (1) non sarà del tipo parabolico, fra le coppie  $(x_1, x_2), (x_1, x_3) \dots (x_1, x_n)$  ve ne sarà almeno una (§ 6) per la quale essa non sarà di questo tipo, potremo sempre supporre che questa sia la coppia  $(x_1, x_2)$ , e allora  $k_1 a_2 - k_2 a_1$  sarà diversa da zero, e le prime due delle stesse equazioni (17) saranno distinte fra loro, e potranno ancora servire a determinare i valori di  $b$  e  $M$ ; mentre combinandole con ciascuna delle seguenti condurranno alle  $n-2$  equazioni che insieme alla  $L=0$  daranno le condizioni che dovranno sussistere fra i vari coefficienti della (1) e i valori scelti per le  $k$  e  $a$  perchè la (2) si riduca a contenere soltanto la  $\theta$ .

Queste  $n-2$  equazioni di condizione saranno evidentemente quelle che si ottengono col fare  $s=3, 4, \dots n$  nella seguente

$$(19) \quad \begin{vmatrix} k_1 & a_1 & G_1 - A_1 \\ k_2 & a_2 & G_2 - A_2 \\ k_s & a_s & G_s - A_s \end{vmatrix} = 0,$$

ovvero

$$(k_2 a_s - k_s a_2)(G_1 - A_1) + (k_s a_1 - k_1 a_s)(G_2 - A_2) + (k_1 a_2 - k_2 a_1)(G_s - A_s) = 0,$$

che risulta dal combinare le prime due delle (17) colla  $s^a$ ; e questa, moltiplicandola per  $k_1 a_2 - k_2 a_1$  e avendo riguardo alle formole cui dà luogo la (15) col farvi una volta  $h=1, r=2$ , e un'altra  $h=2, r=1$ , si può anche scrivere sotto la forma

$$(A_{22}A_{1s} - A_{s1}A_{2s})(G_1 - A_1) + (A_{11}A_{2s} - A_{1s}A_{2s})(G_2 - A_2) + (A_{12}^2 - A_{11}A_{22})(G_s - A_s) = 0,$$

o anche sotto l'altra

$$(20) \quad \begin{vmatrix} A_{11} & A_{s1} & G_1 - A_1 \\ A_{12} & A_{22} & G_2 - A_2 \\ A_{1s} & A_{2s} & G_s - A_s \end{vmatrix} = 0,$$

che potrebbe ottenersi facilmente anche dalla (19) combinandovi per somma la prima e la seconda colonna dopo averle moltiplicate per fattori convenienti per modo da equivalere a moltiplicare ancora tutta la equazione per  $k_1 a_2 - k_2 a_1$  e tenendo conto al tempo stesso delle formole (14).

E quando, essendo  $n > 2$ , le  $n-2$  condizioni che vengono dalle (19) o (20) non siano tutte soddisfatte, si può osservare che come delle due prime, potremo

sempre servirci anche di due qualsiasi delle equazioni (17), p. es. delle due

$$k_h b + a_h M = G_h - A_h, \quad k_i b + a_i M = G_i - A_i,$$

per determinare un sistema di valori per le  $b$  e  $M$  che le soddisfino, quando il determinante  $k_h a_i - k_i a_h$  non sia zero, cioè quando per la coppia di variabili  $x_h, x_i$  la equazione data (1) non sia del tipo parabolico; e questo ci mostra che quando, essendo  $n > 2$ , per una equazione data (1) siano soddisfatte tutte le condizioni che vengono dalle (4) ma non tutte quelle che vengono dalle (19) o (20), potremo sempre fare in modo che nella equazione trasformata (2), corrispondente a uno dei due sistemi  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$ , vengano a mancare i due termini  $\alpha_h \frac{\partial z}{\partial x_h}, \alpha_i \frac{\partial z}{\partial x_i}$  corrispondenti a una qualsiasi delle coppie di variabili  $x_h, x_i$  per le quali la equazione data non è del tipo parabolico; ma non potremo fare in modo che manchino tutti i termini  $\alpha_1 \frac{\partial z}{\partial x_1}, \alpha_2 \frac{\partial z}{\partial x_2}, \dots, \alpha_n \frac{\partial z}{\partial x_n}$  altro che quando le condizioni che vengono dalle (18) o (20) siano tutte soddisfatte; e allora il processo d'integrazione del quale ci occupiamo, se non vi si apportano opportune modificazioni, non potrà affatto applicarsi.

13. Dalla formola (19) poi si vede ora che quando la equazione data (1) non è del tipo parabolico, se devono essere soddisfatte le (19) o (20) onde potere applicare il processo d'integrazione del quale ci occupiamo, si potrà sempre escludere il caso che due  $a_s$  e  $k_s$  collo stesso indice  $s$  siano zero contemporaneamente, perchè se questo avvenisse tutte le  $A_{rs}$  col secondo indice  $s$ , come già notammo, sarebbero nulle a causa delle (4), e inoltre venendo allora ad essere zero anche  $A_s$  con  $k_1 a_s - k_s a_1$  diversa da zero, la (19) ci darebbe anche  $G_s = 0$ , e così la (1) non conterrebbe derivate rispetto a  $x_s$ , e come equazione a derivate parziali figurerebbe colla variabile  $x_s$  meno.

14. Ora fermandoci sul caso in cui si vuole che i nostri processi d'integrazione siano applicabili almeno col sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$ , ammetteremo senz'altro che se  $n > 2$  riescano soddisfatte le  $n - 2$  condizioni che si hanno dalle (19) o (20) col farvi  $s = 2, 3, \dots, n$ .

Posto allora per semplicità  $k_1 a_2 - k_2 a_1 = \Delta$ , o  $\varepsilon \sqrt{A_{12}^2 - A_{11} A_{22}} = \Delta$  con  $\varepsilon = \pm 1$  e con  $\Delta$  diverso da zero, potremo prendere senz'altro le prime due delle equazioni (17) per determinare i valori di  $b$  e  $M$ , e avremo

$$(21) \quad b = \frac{a_2(G_1 - A_1) - a_1(G_2 - A_2)}{\Delta}, \quad M = - \frac{k_2(G_1 - A_1) - k_1(G_2 - A_2)}{\Delta},$$

e per queste e per le (4) troveremo subito

$$Mb = - \frac{A_{11}(G_2 - A_2)^2 - 2A_{12}(G_1 - A_1)(G_2 - A_2) + A_{22}(G_1 - A_1)^2}{\Delta^2},$$

e conseguentemente per la espressione  $N - Mb - B$  di  $L$  avremo

$$(22) \quad L = N + \frac{A_{11}(G_2 - A_2)^2 - 2A_{12}(G_1 - A_1)(G_2 - A_2) + A_{22}(G_1 - A_1)^2}{\Delta^2} + \sum a_1 k_r \frac{\partial (G_2 - A_2)}{\partial x_r} - \sum a_2 k_r \frac{\partial (G_1 - A_1)}{\partial x_r} + \frac{A_1 G_2 - A_2 G_1}{\Delta}.$$

E poichè se si osserva che dalle (4) si ha

$$a_1 k_r = A_{1r} + (A_{1r} - k_1 a_r) = A_{1r} + \frac{1}{2} (a_1 k_r - k_1 a_r) = \\ = A_{1r} + \frac{1}{2} \frac{(k_r a_1 - k_1 a_r)(k_1 a_2 - k_2 a_1)}{\Delta},$$

e quindi per la (15)

$$a_1 k_r = A_{1r} - \frac{2}{\Delta} (A_{12} A_{1r} - A_{11} A_{2r}),$$

e similmente

$$a_2 k_r = A_{2r} + \frac{2}{\Delta} (A_{12} A_{2r} - A_{22} A_{1r}),$$

sostituendo nel valore precedente di L si avrà anche

$$(23) \quad L = N + \frac{A_{11}(G_2 - A_2)^2 - 2A_{12}(G_1 - A_1)(G_2 - A_2) + A_{22}(G_1 - A_1)^2}{\Delta^2} + \\ + \sum \left\{ A_{1r} \frac{\partial \frac{G_2 - A_2}{\Delta}}{\partial x_r} - A_{2r} \frac{\partial \frac{G_1 - A_1}{\Delta}}{\partial x_r} \right\} - \frac{2}{\Delta} \sum \left\{ (A_{12} A_{1r} - A_{11} A_{2r}) \frac{\partial \frac{G_2 - A_2}{\Delta}}{\partial x_r} + \right. \\ \left. + (A_{12} A_{2r} - A_{22} A_{1r}) \frac{\partial \frac{G_1 - A_1}{\Delta}}{\partial x_r} \right\} + \frac{A_1 G_2 - A_2 G_1}{\Delta};$$

e si può notare che se (sotto la fatta ipotesi che nel caso di  $n > 2$  siano soddisfatte le  $n - 2$  condizioni che vengono dalle (19) o (20)) invece di valersi, come abbiamo fatto, delle prime due delle (17) per determinare i valori delle  $b$ ,  $M$ , e  $L$ , ci fossimo valse di un'altra coppia delle equazioni (17), p. es. della  $k^a$  e della  $i^a$ , nel supposto che per la coppia di variabili  $x_k$  e  $x_i$  la equazione data (1) non fosse del tipo parabolico, allora i valori delle  $b$ ,  $M$ , e  $L$  sarebbero risultati quelli che vengono dalle formole precedenti sostituendovi agli indici 1 e 2 gli altri  $k$  e  $i$ ; ma, sempre per le nostre ipotesi, i valori che così si sarebbero ottenuti, sebbene sotto forma differente, sarebbero stati perfettamente gli stessi non solo per le  $b$  e  $M$ , ma anche per  $L$ .

15. Aggiungiamo che quando la equazione data fosse del tipo parabolico rispetto a qualche coppia di variabili  $(x_r, x_s)$ , senza esserlo rispetto alla coppia  $(x_1, x_2)$ , allora perchè il nostro processo d'integrazione potesse ancora essere applicabile dovrebbero sempre aversi le condizioni (19) o (20), ma ad alcune di queste potrebbero sostituirsi le altre più semplici  $a_s(G_r - A_r) - a_r(G_s - A_s) = 0$ , o  $k_s(G_r - A_r) - k_r(G_s - A_s) = 0$  che vengono dalle  $r^a$  e  $s^a$  delle (17); e quando la equazione data fosse del tipo parabolico completamente (cioè fosse di questo tipo rispetto a ogni coppia di variabili), allora perchè le (17) potessero sussistere dovremmo avere le equazioni

$$\frac{G_1 - A_1}{a_1} = \frac{G_2 - A_2}{a_2} = \dots = \frac{G_n - A_n}{a_n},$$

le quali, se  $A_{11}$  (come può sempre supporre) non sarà zero, potranno anche scriversi

$$(24) \quad \frac{G_1 - A_1}{A_{11}} = \frac{G_2 - A_2}{A_{12}} = \frac{G_3 - A_3}{A_{13}} = \dots = \frac{G_n - A_n}{A_{1n}},$$

a causa dei valori che si hanno per le  $\frac{a_r}{a_1}$  dalle formole del § 2; e in queste sarà

$$\text{in generale } A_r = \sum \frac{A_{1r}}{A_{11}} \frac{\partial \left( \frac{A_{1s}}{A_{11}} \right)}{\partial x_r}.$$

D'altra parte in questo caso le (17) si ridurranno a una sola che servirà a determinare una delle due quantità  $b$  e  $M$ , mentre l'altra di queste quantità potrà allora essere sempre determinata in modo che si abbia  $L = N - Mb - B = 0$ , e ciò colla integrazione di questa equazione del primo ordine, o anche soltanto trovandone un suo integrale particolare; quindi si può ora evidentemente affermare che per le equazioni (1) del tipo parabolico, e per le quali, supposto ad es. che  $A_{11}$  sia diverso da zero, si trovi che i segni delle  $A_{rs}$  sono tali da rendere soddisfatte (§ 10) le condizioni  $A_{1r} A_{1s} - A_{11} A_{rs} = 0$ , e si trovi inoltre che le  $G_1, G_2, \dots, G_n$  soddisfano alle condizioni (24), la loro integrazione si ridurrà sempre, col processo indicato, a quella di due equazioni del primo ordine in  $\theta$  e  $z$ , dopo avere trovato un integrale particolare dell'altra  $L = 0$  che sarà pure del primo ordine in  $b$  o  $M$ .

16. Non ci fermeremo su queste classi speciali di equazioni, e anzi, finchè non si avverta espressamente il contrario, supporremo sempre che per qualche coppia di variabili la equazione data (1) non sia del tipo parabolico; e ammetteremo perciò al solito senz'altro che non lo sia per la coppia di variabili  $(x_1, x_2)$ , con che il  $A$  non sarà zero.

E con questa ipotesi ammetteremo ora che risultino soddisfatte le varie condizioni fra i coefficienti della (1) per le quali si hanno le (4) e le (17) o (19) o (20), ma supporremo che non sia soddisfatta la condizione  $L = 0$ .

Allora la equazione (2) verrà ad essere della forma

$$(25) \quad k_1 \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + k_2 \frac{\partial \theta}{\partial x_2} + \dots + k_n \frac{\partial \theta}{\partial x_n} + M\theta + Lz + H = 0$$

dove  $\theta$  è dato dalla (3),  $b$  ed  $M$  hanno i valori (21) e  $L$  è dato dalla (22) o dalla (23), e le  $k$  e  $a$  hanno uno dei due sistemi di valori che esse possono avere (§ 8).

In questo caso la (25) non può più trattarsi come una equazione lineare del primo ordine in  $\theta$ ; però col processo che fu indicato da Laplace pel caso di quelle equazioni di secondo ordine a due variabili, considerate già da Eulero, che contengono solo la derivata mista, e che fu poi esteso da Legendre alle altre equazioni pure del secondo ordine e lineari, ma sempre per due variabili sole, l'integrazione della (1) si riduce ad un'altra pure del secondo ordine in  $\theta$  per la quale alcune volte può darsi che il valore di  $L$  ad essa corrispondente sia zero.

Si osservi perciò che la (25) darà ora

$$(26) \quad -z = \frac{k_1}{L} \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + \frac{k_2}{L} \frac{\partial \theta}{\partial x_2} + \dots + \frac{k_n}{L} \frac{\partial \theta}{\partial x_n} + \frac{M}{L} \theta + \frac{H}{L},$$

e da questa, derivando, avremo in modo generale

$$\begin{aligned} -\frac{\partial z}{\partial x_s} = & \frac{k_1}{L} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x_1 \partial x_s} + \frac{k_2}{L} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x_2 \partial x_s} + \dots + \frac{k_n}{L} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x_n \partial x_s} + \left( \frac{k_1}{L} \right)'_{x_s} \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + \left( \frac{k_2}{L} \right)'_{x_s} \frac{\partial \theta}{\partial x_2} + \dots + \\ & + \left\{ \left( \frac{k_s}{L} \right)'_{x_s} + \frac{M}{L} \right\} \frac{\partial \theta}{\partial x_s} + \dots + \left( \frac{k_n}{L} \right)'_{x_s} \frac{\partial \theta}{\partial x_n} + \left( \frac{M}{L} \right)'_{x_s} \theta + \left( \frac{H}{L} \right)'_{x_s}. \end{aligned}$$





con  $s=3, 4, \dots n$ , le quali per la prima delle (28) e per essere già soddisfatte le (19) o (20) si ridurranno anche alle altre

$$(31) \quad \begin{vmatrix} k_1 & a_1 & K_1 - A_1 \\ k_2 & a_2 & K_2 - A_2 \\ k_s & a_s & K_s - A_s \end{vmatrix} = 0, \text{ o } \begin{vmatrix} A_{11} & A_{21} & K_1 - A_1 \\ A_{12} & A_{22} & K_2 - A_2 \\ A_{1s} & A_{2s} & K_s - A_s \end{vmatrix} = 0,$$

sempre per  $s=3, 4, \dots n$ ; dunque quando, oltre alle condizioni (4) e (19) o (20) fra i coefficienti della (1) e fra i valori del sistema scelto delle  $k$  e  $a$  che si avevano nella prima trasformazione, siano soddisfatte anche queste  $n-2$  nuove equazioni (30) o (31), la equazione in  $\theta'$  trasformata della (27) prenderà la forma seguente

$$(32) \quad k_1 \frac{\partial \theta'}{\partial x_1} + k_2 \frac{\partial \theta'}{\partial x_2} + \dots + k_n \frac{\partial \theta'}{\partial x_n} + M'\theta' + L'\theta + H' = 0,$$

con

$$(33) \quad \theta' = a_1 \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial \theta}{\partial x_2} + \dots + a_n \frac{\partial \theta}{\partial x_n} + b'\theta,$$

essendo  $H'$  dato dalla terza delle (28), e  $b'$  e  $M'$  potendo determinarsi colle prime due delle (29), o anche col porre nelle (21) al posto di  $G_1$  e  $G_2$  i valori di  $G'_1$  e  $G'_2$  che si hanno dalla prima delle (28) col farvi  $s=1$  e  $s=2$ , per modo quindi che si avrà

$$(34) \quad \begin{cases} b' = b - L_a + \frac{a_2(K_1 - A_1) - a_1(K_2 - A_2)}{\Delta}, \\ M' = M - \frac{k_2(K_1 - A_1) - k_1(K_2 - A_2)}{\Delta}, \end{cases}$$

e  $L'$  potendo aversi dalle formole (22) o (23) col cambiarvi al solito  $N$ ,  $G_1$ , e  $G_2$  nei valori  $N'$ ,  $G'_1$  e  $G'_2$  che si hanno dalle (28), o anche può calcolarsi direttamente per mezzo della formola  $L' = N' - M'b' - B'$ ; e ove questo valore di  $L'$  risulti zero la integrazione della equazione (27) si farà per mezzo delle due equazioni lineari (32) e (33), dopo di chè si avrà l'integrale  $z$  della (1) per mezzo della (26).

18. Se poi  $L'$  non risulterà zero, si potrà ripetere il processo precedente partendo dalla (27) come se questa fosse la equazione (1), e allora se si prenderà ancora per le  $k$  e  $a$  lo stesso sistema di valori che si sarà preso precedentemente, siccome sono già soddisfatte le condizioni (19) o (20) e (30) o (31), evidentemente non sarà necessario porre nuove condizioni fra i coefficienti della equazione (1) dalla quale siamo partiti; e così si può affermare che nel caso di  $n > 2$ , quando siano soddisfatte le  $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$  condizioni che vengono dalle (4) e le  $n-2$  che risultano dalle

(19) o (20), se non risulterà subito  $L=0$  alla prima trasformazione, basterà che siano soddisfatte anche le altre  $n-2$  equazioni che si hanno dalle (30) o (31) perchè il processo di trasformazione possa ripetersi indefinitamente; e nel caso di  $n=2$  non si avrà nessuna di queste condizioni; e s'intende quindi che in un immenso

numero di casi si potrà finalmente arrivare ad equazioni trasformate per le quali la quantità  $L$  corrispondente risulti uguale a zero, e allora la integrazione della equazione data (1) si ridurrà a quelle di due equazioni lineari del primo ordine.

E nel caso di  $n > 2$ , se risulteranno soddisfatte le condizioni (19) o (20) senza che lo siano le (30) o (31), allora le trasformazioni successive con uno stesso sistema di valori delle  $k, a$  non sarà possibile, e sarà possibile soltanto la prima.

19. Tutto questo quando nella prima trasformazione e nelle successive si voglia usare lo stesso sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$  dal quale si parte; ma siccome può giovare di valersi in queste trasformazioni anche del sistema coniugato  $(a, k)$ , noi ci fermeremo anche sul caso in cui si vogliano fare trasformazioni coll'uno e coll'altro di questi sistemi contemporaneamente.

Indichiamo perciò ora con  $b_1, M_1, L_1, \dots$  le quantità  $b, M, L, \dots$  corrispondenti al primo sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$ , con  $b_2, M_2, L_2, \dots$  quelli corrispondenti al sistema coniugato  $(a, k)$ , e con due o più indici (1, 1), (1, 2), (2, 1), (2, 2) ... le quantità  $b, M, L, \dots$  che vengono dal fare successivamente le trasformazioni corrispondenti all'uno o all'altro dei due sistemi  $(k, a)$  e  $(a, k)$  nell'ordine indicato dagli indici stessi ecc. ecc. ..., e incominciamo dall'osservare che passando da un sistema al sistema coniugato, le quantità che abbiamo precedentemente indicato con  $A_s$  e  $K_s$  si muteranno nelle  $K_s$  e  $A_s$ , mentre il determinante  $\Delta = k_1 a_2 - k_2 a_1$  subirà soltanto un cambiamento di segno.

Col sistema coniugato però, nei casi di  $n > 2$ , mentre le condizioni che vengono dalle (5) rimarranno ancora le stesse, quelle che vengono dalle (19) o (20) si muteranno nelle altre

$$(35) \quad \begin{vmatrix} k_1 & a_1 & G_1 - K_1 \\ k_2 & a_2 & G_2 - K_2 \\ k_s & a_s & G_s - K_s \end{vmatrix} = 0, \quad \text{ o } \quad \begin{vmatrix} A_{11} & A_{21} & G_1 - K_1 \\ A_{12} & A_{22} & G_2 - K_2 \\ A_{1s} & A_{2s} & G_s - K_s \end{vmatrix} = 0;$$

e se anche queste verranno soddisfatte insieme alle (19) o (20), allora le (31) lo saranno pure, come se già si sapeva che le (19) o (20) e le (31) erano soddisfatte, anche le precedenti (35) lo saranno, per il chè si può dire intanto che se  $n = 2$  tutte queste trasformazioni saranno possibili, e per  $n > 2$  se la equazione data (1) sarà tale che per essa si possano applicare fino da principio le trasformazioni corrispondenti ai due sistemi coniugati  $(k, a)$  e  $(a, k)$  di valori delle  $k$  e  $a$ , anche le varie trasformazioni successive corrispondenti a questi stessi sistemi saranno applicabili indefinitamente finchè non si giunga a una equazione per la quale il valore corrispondente di  $L$  sia zero; e se la prima e la seconda trasformazione corrispondenti a uno stesso sistema di valori delle  $k$  e  $a$  saranno applicabili, lo stesso avverrà anche delle successive e di quelle corrispondenti al sistema coniugato di valori delle  $k$  e  $a$ .

Sempre poi per  $n > 2$ , se verranno soddisfatte le condizioni (19) o (20) senza che lo siano le (31) o le (35), allora sarà applicabile la prima trasformazione corrispondente al sistema di valori delle  $(k, a)$  senza che lo siano le trasformazioni successive corrispondenti a questo sistema, nè la prima corrispondente al sistema coniugato; e similmente se saranno soddisfatte le (35) senza che lo siano le (19) o (20), o le (31), allora sarà applicabile solo la prima trasformazione corrispondente

al sistema coniugato  $(a, k)$  senza che lo siano le trasformazioni successive corrispondenti a questo sistema, nè la prima trasformazione corrispondente al sistema  $(k, a)$ .

Però, sempre nel caso di  $n > 2$ , ammesso p. es. che siano soddisfatte le (19) o (20), e non le (31) o (35) come occorrerebbe invece che fosse se la seconda trasformazione della (1) volesse farsi ancora col sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$  coi quali si potrebbe fare la prima, si può osservare che se la seconda trasformazione si facesse invece col sistema coniugato  $(a, k)$ , allora invece delle (30) dovremmo avere le altre

$$\begin{vmatrix} k_1 & a_1 & G_1 - K_1 \\ k_2 & a_2 & G_2 - K_2 \\ k_3 & a_3 & G_3 - K_3 \end{vmatrix} = 0,$$

le quali per causa dei valori (28) delle  $G'_i$  si ridurrebbero precisamente alle (19), e sarebbero soddisfatte; quindi in questo caso fatta la prima trasformazione col sistema  $(k, a)$  la seconda sarebbe possibile soltanto quando venisse fatta col sistema coniugato. E così si può dire evidentemente che quando la equazione data (1) sia tale che la prima trasformazione non sia possibile che con un solo dei due sistemi di valori  $(k, a)$  o  $(a, k)$  delle  $k, a$ , le trasformazioni successive saranno possibili soltanto quando ad ogni trasformazione si muti il sistema di valori delle  $k$  e  $a$ , passando cioè successivamente da uno di questi sistemi al sistema coniugato.

20. Ora, ammesso che sia  $n = 2$ , o che se  $n > 2$  siano soddisfatte le condizioni sopra indicate per l'applicabilità delle trasformazioni corrispondenti ad ambedue i valori coniugati  $(k, a)$ , e  $(a, k)$  delle  $k$  e  $a$ , o almeno siano soddisfatte le condizioni (35) per l'applicabilità della trasformazione corrispondente al sistema  $(a, k)$ , allora si vede subito che, come nel caso in cui avendo supposta applicabile la trasformazione corrispondente al sistema  $(k, a)$  si trovarono le formole (21), cioè

$$(36) \quad \begin{cases} b_1 = \frac{a_2(G_1 - A_1) - a_1(G_2 - A_2)}{A}, & M_1 = -\frac{k_2(G_1 - A_1) - k_1(G_2 - A_2)}{A}, \\ L_1 = N - M_1 b_1 - \sum k_r \frac{\partial b_1}{\partial x_r} \end{cases}$$

così in questo caso della applicabilità del sistema  $(a, k)$  si avranno le altre analoghe alle (21) e (23)

$$(37) \quad \begin{aligned} b_2 &= -\frac{k_2(G_1 - K_1) - k_1(G_2 - K_2)}{A}, & M_2 &= \frac{a_2(G_1 - K_1) - a_1(G_2 - K_2)}{A}, \\ L_2 &= N - M_2 b_2 - \sum a_r \frac{\partial b_2}{\partial x_r} = \\ &= N + \frac{A_{11}(G_2 - K_2)^2 - 2A_{12}(G_1 - K_1)(G_2 - K_2) + A_{22}(G_1 - K_1)^2}{A^2} - \\ &- \sum \left\{ A_{1r} \frac{\partial (G_2 - K_2)}{\partial x_r} - A_{2r} \frac{\partial (G_1 - K_1)}{\partial x_r} \right\} - \frac{2}{A} \sum \left\{ (A_{12}A_{1r} - A_{11}A_{2r}) \frac{\partial (G_2 - K_2)}{\partial x_r} + \right. \\ &\quad \left. + (A_{12}A_{2r} - A_{22}A_{1r}) \frac{\partial (G_1 - K_1)}{\partial x_r} \right\} - \frac{K_1 G_2 - K_2 G_1}{A}. \end{aligned}$$

E, quand'anche, come sopra già abbiamo ammesso che possa avvenire, non siano soddisfatte le condizioni (19) o (20) per l'applicabilità della prima trasformazione corrispondente al sistema  $(k, a)$ , se s'introduurranno ancora in calcolo le quantità  $b_{11}$ ,  $M_1$ ,  $L_1$ , non come quantità relative a questa trasformazione, ma semplicemente come quantità definite dalle formole (36) <sup>(1)</sup>, allora, avendosi evidentemente

$$(38) \begin{cases} b_2 = M_1 + \frac{k_2(K_1 - A_1) - k_1(K_2 - A_2)}{A}, & M_2 = b_1 - \frac{a_2(K_1 - A_1) - a_1(K_2 - A_2)}{A}, \\ L_2 = N - M_2 b_2 - \sum a_r \frac{\partial b_2}{\partial x_r}, \end{cases}$$

sarà anche

$$\begin{aligned} L_2 = N - M_1 b_1 + \frac{A_{11}(K_2 - A_2)^2 - 2A_{12}(K_1 - A_1)(K_2 - A_2) + A_{22}(K_1 - A_1)^2}{A^2} + \\ + \frac{(M_1 a_2 - b_1 k_2)(K_1 - A_1) - (M_1 a_1 - b_1 k_1)(K_2 - A_2)}{A} + \\ + \sum a_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left\{ \frac{k_2(G_1 - K_1) - k_1(G_2 - K_2)}{A} \right\}; \end{aligned}$$

e ora avendo riguardo ai valori (36) di  $b_1$ ,  $M_1$  e  $L_1$ , e ricavandone quelli di  $M_1 a_2 - b_1 k_2$ ,  $M_1 a_1 - b_1 k_1$  si troverà

$$\begin{aligned} (39) \quad L_2 = L_1 + \frac{A_{11}(K_2 - A_2)^2 - 2A_{12}(K_1 - A_1)(K_2 - A_2) + A_{22}(K_1 - A_1)^2}{A^2} - \\ - 2 \frac{A_{11}(G_2 - A_2)(K_2 - A_2) - A_{12}\{G_1 - A_1\}(K_2 - A_2) + (G_2 - A_2)(K_1 - A_1) + A_{22}(G_1 - A_1)(K_1 - A_1)}{A^2} + \\ + \sum k_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left\{ \frac{a_2(G_1 - A_1) - a_1(G_2 - A_2)}{A} \right\} + \sum a_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left\{ \frac{k_2(G_1 - K_1) - k_1(G_2 - K_2)}{A} \right\}; \end{aligned}$$

o anche infine eseguendo i calcoli negli ultimi due termini

$$\begin{aligned} L_2 = L_1 + \frac{A_{11}(K_2 - A_2)^2 - 2A_{12}(K_1 - A_1)(K_2 - A_2) + A_{22}(K_1 - A_1)^2}{A^2} - \\ - 2 \frac{A_{11}(G_2 - A_2)(K_2 - A_2) - A_{12}\{G_1 - A_1\}(K_2 - A_2) + (G_2 - A_2)(K_1 - A_1) + A_{22}(G_1 - A_1)(K_1 - A_1)}{A^2} + \\ + 2 \sum \left( A_{2r} \frac{\partial G_1}{\partial x_r} - A_{1r} \frac{\partial G_2}{\partial x_r} \right) + \frac{G_1}{A} (A_2 + K_2) - \frac{G_2}{A} (A_1 + K_1) + \\ + \sum \left\{ k_r a_1 \frac{\partial A_2}{\partial x_r} + a_r k_1 \frac{\partial K_2}{\partial x_r} - k_r a_2 \frac{\partial A_1}{\partial x_r} - a_r k_2 \frac{\partial K_1}{\partial x_r} \right\}. \end{aligned}$$

<sup>(1)</sup> Venendo in ogni modo queste quantità  $b_i$  e  $M_i$  a soddisfare alle due prime delle equazioni (17), esse insieme al valore di  $L$  darebbero, come si disse in fine del § 12, i valori di  $b$ ,  $M$  e  $L$  pei quali la trasformata (2) della equazione (1) corrispondente al sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$  verrebbe a mancare dei termini  $a_1 \frac{\partial z}{\partial x_1}$ ,  $a_2 \frac{\partial z}{\partial x_2}$ .

e avendo riguardo ai valori che trovammo al § 14 per  $a_1 k_r$  e  $a_2 k_r$ , e facendo semplici trasformazioni sui primi termini si potrà anche scrivere

$$(40) \quad L_2 = L_1 + (K_1 - A_1) \frac{A_{22}(A_1 + K_1 - 2G_1) - A_{12}(A_2 + K_2 - 2G_2)}{A^2} + \\ + (K_2 - A_2) \frac{A_{11}(A_2 + K_2 - 2G_2) - A_{12}(A_1 + K_1 - 2G_1)}{A^2} + \\ - \sum \left\{ A_{2r} \frac{\partial \left( \frac{A_1 + K_1 - 2G_1}{A} \right)}{\partial x_r} - A_{1r} \frac{\partial \left( \frac{A_2 + K_2 - 2G_2}{A} \right)}{\partial x_r} \right\} + \frac{G_1}{A} (A_2 + K_2) - \frac{G_2}{A} (A_1 + K_1) + \\ + \frac{2}{A} \sum \left\{ (A_{12} A_{1r} - A_{11} A_{2r}) \frac{\partial \left( \frac{K_2 - A_2}{A} \right)}{\partial x_r} + (A_{12} A_{2r} - A_{22} A_{1r}) \frac{\partial \left( \frac{K_1 - A_1}{A} \right)}{\partial x_r} \right\};$$

e così possiamo ora affermare che, nel caso di  $n > 2$ , se troveremo soddisfatte le condizioni (19) o (20) senza che lo siano anche le (31) o (35), potremo applicare alla equazione (1) soltanto la prima trasformazione coi valori  $(k, a)$  delle  $k$  e  $a$  e coi valori (36) delle  $b_1, M_1, L_1$ , per modo che quando risulti  $L_1 = 0$  l'integrazione della (1) si ridurrà a quella delle due equazioni del prim'ordine

$$k_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial x_1} + k_2 \frac{\partial \theta_1}{\partial x_2} + \dots + k_n \frac{\partial \theta_1}{\partial x_n} + M_1 \theta_1 + H = 0, \\ a_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + \dots + a_n \frac{\partial z}{\partial x_n} + b_1 z = \theta_1;$$

mentre, sempre per  $n > 2$ , quando si trovino soddisfatte le condizioni (35), senza che lo siano anche le (19) o (20), o la (31), potremo applicare alla equazione (1) soltanto la prima trasformazione ma coi valori coniugati  $(a, k)$  delle  $k$  e  $a$  e coi valori precedenti (38) e (39) o (40) delle  $b_2, M_2$  e  $L_2$ , per modo che quando risulti  $L_2 = 0$  l'integrazione della equazione (1) stessa si ridurrà a quella delle due del prim'ordine

$$a_1 \frac{\partial \theta_2}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial x_2} + \dots + a_n \frac{\partial \theta_2}{\partial x_n} + M_2 \theta_2 + H = 0, \\ k_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + k_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + \dots + k_n \frac{\partial z}{\partial x_n} + b_2 z = \theta_2;$$

e quando sia  $n = 2$ , o quando essendo ancora  $n > 2$  si sappia che sono soddisfatte tanto le (19) o (20) che le (35) o le (31), allora potremo applicare tanto l'una quanto l'altra delle due trasformazioni ora indicate, e tutte le successive.

21. Passando ora a questo caso delle trasformazioni successive, col supporre dapprima che nella seconda trasformazione si prendano gli stessi valori  $(k, a)$  delle  $k$  e  $a$  dei quali ci saremo valse nella prima, e ammettendo ora naturalmente che siano

soddisfatte sì le (19) o (20), che le (35) o le (31), osserviamo che per le (28) e (34) e per le (38) avremo

$$N'_1 = L_1 + \sum a_r \frac{\partial M_1}{\partial x_r} + M_1(b_1 - L_{1,a}),$$

$$b'_{1,1} = b_1 - L_{1,a} + (b_1 - M_2) = (2b_1 - M_2) - L_{1,a}, \quad M'_{1,1} = M_1 + (M_1 - b_2) = 2M_1 - b_2$$

dove  $L_{1,a} = \sum a_r \frac{\partial \log L_1}{\partial x_r}$ ; e per questa, e per essere  $L'_{1,1} = N'_1 - M'_1 b'_{1,1} - \sum k_s \frac{\partial b'_{1,1}}{\partial x_r}$ , si troverà subito

$$\begin{aligned} L'_{1,1} = L_1 + \sum a_r \frac{\partial M_1}{\partial x_r} - M_1(b_1 - M_2) - (M_1 - b_2)(2b_1 - M_2) + (M_1 - b_2)L_{1,a} - \\ - \sum k_r \frac{\partial b_1}{\partial x_1} + \sum k_r \frac{\partial L_{1,a}}{\partial x_r} - \sum k_r \frac{\partial (b_1 - M_2)}{\partial x_r} = 2L_1 - N + \sum a_r \frac{\partial M_1}{\partial x_r} + M_1 M_2 - \\ - (M_1 - b_2)(2b_1 - M_2) + (M_1 - b_2)L_{1,a} + \sum k_r \frac{\partial L_{1,a}}{\partial x_r} - \sum k_r \frac{\partial (b_1 - M_2)}{\partial x_r}, \end{aligned}$$

e per essere  $-N = -L_2 - M_2 b_2 - \sum a_r \frac{\partial b_2}{\partial x_r}$  si avrà anche

$$\begin{aligned} L'_{1,1} = 2L_1 - L_2 + 2(M_1 - b_2)(M_2 - b_1) + \sum k_r \frac{\partial L_{1,a}}{\partial x_r} + (M_1 - b_2)L_{1,a} + \\ + \sum \left\{ a_r \frac{\partial (M_1 - b_2)}{\partial x_r} - k_r \frac{\partial (b_1 - M_2)}{\partial x_r} \right\} \end{aligned}$$

e sostituendovi per  $M_1 - b_2$  e  $M_2 - b_1$  i valori che si hanno dalle (38) e osservando che si ha

$$\sum k_r \frac{\partial L_{1,a}}{\partial x_r} = \sum k_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left( \sum a_s \frac{\partial \log L_1}{\partial x_s} \right) = F(\log L_1) + \sum A_s \frac{\partial \log L_1}{\partial x_s},$$

si troverà infine

$$(41) \quad L'_{1,1} = 2L_1 - L_2 + F(\log L_1) + \sum P_r \frac{\partial \log L_1}{\partial x_r} + 2Q,$$

dove

$$(42) \quad \left\{ \begin{aligned} P_r &= A_r + \frac{a_1 k_r (K_2 - A_2) - a_r k_2 (K_1 - A_1)}{A}, \\ Q &= \frac{A_{11}(K_2 - A_2)^2 - 2A_{12}(K_1 - A_1)(K_2 - A_2) + A_{22}(K_1 - A_1)^2}{A^2} + \\ &\quad + \sum \left\{ A_{1r} \frac{\partial \frac{K_2 - A_2}{A}}{\partial x_r} - A_{2r} \frac{\partial \frac{K_1 - A_1}{A}}{\partial x_r} \right\} + \frac{A_1 K_2 - A_2 K_1}{A}, \end{aligned} \right.$$

per modo che queste quantità  $P_r$  e  $Q$  dipendono soltanto dai coefficienti delle derivate del second'ordine nella (1), e inoltre pel significato delle quantità che ci figurano, e perchè a causa delle (31) che ora si suppongono soddisfatte si ha anche

$$(43) \quad P_r = K_r + \frac{k_1 a_r (K_2 - A_2) - k_r a_2 (K_1 - A_1)}{A},$$

le quantità stesse  $P_r$  e  $Q$  non mutano col passare dal sistema di valori  $(k, a)$  delle quantità  $k$  e  $a$  al sistema coniugato  $(a, k)$ .

Al modo stesso si troverebbe

$$(44) \quad L'_{22} = 2L_2 - L_1 + F(\log L_2) + \Sigma P_r \frac{\partial \log L_2}{\partial x_r} + 2Q,$$

e quindi anche

$$L'_{22} = L'_{11} + 3(L_2 - L_1) + F\left(\log \frac{L_2}{L_1}\right) + \Sigma P_r \frac{\partial \log \frac{L_2}{L_1}}{\partial x_r},$$

donde apparisce che se  $L_2 = L_1$ , sarà anche  $L'_{22} = L'_{11}$ .

Passando poi a considerare il caso in cui dopo di avere fatta la prima trasformazione della equazione (1) col primo sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$ , si vuol fare la seconda col sistema coniugato  $(a, k)$ , osserveremo che le  $G', N', H'$  vengono date ancora dalle (28) del § 15, ma le nuove  $b'$  e  $M'$ , che ora saranno indicate con  $b'_{1,2}$ , e  $M'_{1,2}$ , invece che dalle (29) verranno date dalle altre

$$\begin{aligned} a_1 b'_{1,2} + k_1 M'_{1,2} &= G'_1 - K_1, \\ a_2 b'_{1,2} + k_2 M'_{1,2} &= G'_2 - K_2, \\ &\dots \dots \dots \\ a_n b'_{1,n} + k_n M'_{1,n} &= G'_n - K_n, \end{aligned}$$

che vengono dalle (29) stesse mutandovi le  $k_s, a_s, A_s$  nelle  $a_s, k_s, K_s$ ; e alle condizioni (30) verranno ora sostituite le (35) che per le nostre ipotesi sono già soddisfatte.

E poichè queste equazioni, a causa dei valori di  $G'_s$  dati dalle (28), si possono ridurre alle seguenti

$$(45) \quad \begin{cases} a_1 b'_{1,2} + k_1 (M'_{1,2} + L_{1,a}) = G_1 - A_1, \\ a_2 b'_{1,2} + k_2 (M'_{1,2} + L_{1,a}) = G_2 - A_2, \\ \dots \dots \dots \\ a_n b'_{1,n} + k_n (M'_{1,n} + L'_{1,n}) = G_n - A_n, \end{cases}$$

basterà confrontare queste colle (17) per concluderne subito che si avrà  $b'_{1,2} = M_1$ ,  $M'_{1,2} = b_1 - L_{1,a}$ ; e quindi per essere ora  $L'_{12} = N'_1 - M'_{12} b'_{r,2} - \Sigma a_r \frac{\partial b'_{12}}{\partial x_r}$  si troverà subito  $L'_{1,2} = L_1$ .

Al modo stesso si avrà  $L'_{2,1} = L_2$ ; talchè si può evidentemente affermare che nella seconda trasformazione della equazione data (1), quando la trasformazione si faccia col sistema di valori delle  $k$  e  $a$  coniugato di quello col quale si è fatta la prima, non si giunge mai a una funzione  $L'$  distinta, ma si ritrova quella della prima trasformazione, precisamente come si sapeva che accade per le ordinarie equazioni di Eulero-Laplace a due variabili.

E si può notare che dopo fatta una prima trasformazione col sistema  $(k, a)$  delle  $k$ , e  $a$ , la trasformazione col sistema coniugato  $(a, k)$  può farsi, come già dicemmo (§ 19), anche quando sono soddisfatte le condizioni (19) senza che lo siano le (31) o (35), e i risultati ora ottenuti rispetto al valore di  $L'_{1,2}$  sussistono sempre, perchè pel sistema di equazioni (45) si richiedono appunto le condizioni (19) e non le altre; ma i valori di  $L$  che si hanno in quelle tra le trasformazioni successive che ancora possono farsi (§ 19), vengono ad essere indefinitamente gli stessi.

22. Aggiungiamo inoltre ancora pel caso di  $n > 2$ , che se non saranno soddisfatte nè le (19) o (20) nè le (35), allora per vedere di arrivare alla integrazione della equazione (1) coi processi sopra indicati nè l'una nè l'altra delle trasformazioni corrispondenti ai due sistemi  $(k, a)$  e  $(a, k)$  di valori della  $k$  e  $a$  potrà servire; però tanto coll'uno, quanto coll'altro sistema di questi valori delle  $k$  e  $a$  potremo sempre, come dicemmo in fine del § 12, ridurre la equazione trasformata (2) a mancare di due termini colle derivate prime di  $z$ , p. es. dei due  $\alpha_h \frac{\partial z}{\partial x_h}$ ,  $\alpha_i \frac{\partial z}{\partial x_i}$ , quando la equazione data per la coppia corrispondente di variabili  $(x_h, x_i)$  non sia del tipo parabolico; e allora i valori di  $b$ ,  $M$  e  $L$  corrispondenti a queste trasformazioni speciali pel caso del sistema  $(k, a)$  saranno quelli che vengono dalle (21) e (22) o (23) cambiandovi in  $\lambda$  e nelle varie quantità che vi figurano gli indici 1 e 2 negli altri  $h$  e  $i$  rispettivamente, e pel caso del sistema  $(a, k)$  saranno quelli che vengono dalle (37) e (39) o (40) col fare sugli indici 1 e 2 lo stesso cambiamento negli altri  $h$  e  $i$ .

23. Un'altra particolarità notevolissima delle suindicate equazioni di Eulero-Laplace a due variabili, che si estende pienamente anche alle altre equazioni a due variabili, e a tutte quelle che qui consideriamo con un numero qualunque di variabili quando le (19) o (20), o le (35) sono soddisfatte, è quella che le quantità  $L_1, L_2, L'_{1,1}, L'_{1,2} \dots$  che figurano in questi studi sono invarianti della equazione (1) dalla quale provengono, cioè non mutano quando nella equazione data (1) si cambia  $z$  in  $\lambda z$ , e s'intende divisa tutta la equazione per  $\lambda$  onde conservare gli stessi coefficienti ai termini del second'ordine, qualunque sia la funzione  $\lambda$  delle variabili  $x_1, x_2 \dots x_n$ .

Osserviamo perciò che con questo cambiamento la equazione (1) si trasforma nell'altra

$$(46) \quad F(Z) + \bar{G}_1 \frac{\partial Z}{\partial x_1} + \bar{G}_2 \frac{\partial Z}{\partial x_2} + \dots + \bar{G}_n \frac{\partial Z}{\partial x_n} + \bar{N}Z + \frac{H}{\lambda} = 0,$$

intendendo ancora che al solito con  $F(x)$  si rappresenti in generale l'insieme dei termini del secondo ordine nella (1); e indicato con  $\pi(x)$  l'insieme di quelli del prim'ordine  $G_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + G_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + \dots + G_n \frac{\partial z}{\partial x_n}$  della stessa equazione (1) si ha

$$\bar{G}_s = G_s + 2 \sum A_{rs} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r}, \quad \bar{N} = N + \frac{1}{\lambda} F(\lambda) + \pi(\log \lambda);$$

e siccome in generale dalle (4) abbiamo  $2A_{rs} = k_r a_s + k_s \lambda_r$ , avendo riguardo alle posizioni (16) potremo anche scrivere:

$$(47) \quad \bar{G}_s = G_s + a_s \lambda_k + k_s \lambda_a, \quad \bar{N} = N + \frac{1}{\lambda} F(\lambda) + \pi(\log \lambda).$$

Ne segue che le quantità  $A_s$  e  $K_s$  saranno ancora le stesse che precedentemente, e le condizioni corrispondenti alle (19) e (31) o (35) non rimarranno alterate, e quindi tutte queste condizioni saranno soddisfatte senz'altro anche nel caso della equazione (46) quando siano soddisfatte le condizioni corrispondenti per la equazione (1); e le quantità  $b$ ,  $M$  e  $B$ , che ora indicheremo con  $\bar{b}$ ,  $\bar{M}$  e  $\bar{B}$  a causa delle (17) verranno date dalle formole

$$(48) \quad \bar{b} = b + \lambda_a, \quad \bar{M} = M + \lambda_k, \quad \bar{B} = B + \sum k_r \frac{\partial \lambda_a}{\partial x_r}.$$



Di qui risulta che il valore  $\bar{L}$  di  $L$  corrispondente alla equazione attuale (46) sarà dato dalla formola

$$\bar{L} = L + \frac{1}{\lambda} F(\lambda) + \pi(\log \lambda) - (b\lambda_k + M\lambda_a) - \lambda_a \lambda_k - \Sigma k_r \frac{\partial \lambda_a}{\partial x_r},$$

e poichè tenendo conto dei valori di  $\lambda_a$  e  $\lambda_k$ , e avendo riguardo alle (17) che dovremo ora supporre soddisfatte tutte, ciò che equivale a supporre soddisfatte le (19) o (20), senza curarsi per ora se le (31) o (35) saranno soddisfatte o nò, si trova

$$(49) \quad b\lambda_k + M\lambda_a = \Sigma(k_r b + a_r M) \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} = \Sigma(G_r - A_r) \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} = \pi(\log \lambda) - \Sigma A_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r},$$

sarà anche intanto

$$\bar{L} = L + \frac{1}{\lambda} F(\lambda) + \Sigma A_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} - \lambda_a \lambda_k - \Sigma k_r \frac{\partial \lambda_a}{\partial x_r}.$$

Ma con facili calcoli, come al § 21, si trova che

$$\Sigma k_r \frac{\partial \lambda_a}{\partial x_r} = F(\log \lambda) + \Sigma A_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r},$$

e inoltre si ha

$$(50) \quad \lambda_a \lambda_k = \Sigma_{r,s} a_r k_s \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_s} = \Sigma_{r,s} A_{rs} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_s},$$

quindi sostituendo in  $L$  si avrà

$$\bar{L} = L + \frac{1}{\lambda} F(\lambda) - F(\log \lambda) - \Sigma_{r,s} A_{rs} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_s},$$

e ora osservando che dall'essere  $\frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x_r}$ , si trae  $\frac{\partial^2 \log \lambda}{\partial x_r \partial x_s} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x_r \partial x_s} - \frac{1}{\lambda^2} \frac{\partial \lambda}{\partial x_r} \frac{\partial \lambda}{\partial x_s} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x_r \partial x_s} - \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_s}$ , si trova subito intanto che  $\bar{L} = L$ ,

e questo evidentemente anche nel caso in cui siano soddisfatte soltanto le condizioni (4) e (19) o (20) senza che lo siano anche le (31) o (35), cioè nel caso accennato in fine del § 19 in cui tanto per la equazione data (1) che per ciascuna delle successive non è possibile altro che una delle nostre trasformazioni.

Per mostrare poi che anche le funzioni successive  $L', L'', \dots$  rimangono invariate pel cambiamento di  $z$  in  $\lambda Z$  nella (1), basta osservare che se sono soddisfatte soltanto le condizioni (19) o (20) e non le (31) o (35) allora le sole trasformazioni successive che in tal caso sono possibili per la equazione (46), come per la (1), portano sempre allo stesso  $L$  e quindi al primitivo  $L$ ; e se insieme alle (19) o (20) sono soddisfatte anche le (31) o (35), allora oltre alla trasformazione corrispondente al sistema  $(k, a)$  sono possibili anche quella corrispondente al sistema coniugato  $(a, k)$  e tutte le successive; e quindi in questo caso le funzioni indicate con  $L_1$  e  $L_2$  nei paragrafi precedenti saranno ambedue invarianti, e per le formole degli stessi paragrafi che danno i valori di  $L'_{1,1}, L'_{1,2}, L'_{2,2}, \dots$  corrispondenti alle trasformazioni successive, anche queste quantità successive saranno invarianti.

Del resto poi quando questa particolarità si voglia trovare direttamente senza ricorrere alle formole del paragrafo precedente, basterà evidentemente dimostrare che indicando con  $\Theta$  la funzione analoga alla  $\theta$  cui dà luogo la equazione trasformata (46)

e facendo la trasformazione di questa con quel processo stesso che serve a passare dalla (1) alla (27) si giunge a una equazione

$$(51) \quad F(\Theta) + (\bar{G}_1)' \frac{\partial \Theta}{\partial x_1} + (\bar{G}_2)' \frac{\partial \Theta}{\partial x_2} + \dots + (\bar{G}_n)' \frac{\partial \Theta}{\partial x_n} + (\bar{N})' \Theta + \left(\frac{H}{\lambda}\right)' = 0$$

che è precisamente la stessa di quella in  $\Theta$  analoga alla (46)

$$(52) \quad F(\bar{\Theta}) + \bar{G}_1' \frac{\partial \bar{\Theta}}{\partial x_1} + \bar{G}_2' \frac{\partial \bar{\Theta}}{\partial x_2} + \bar{G}_n' \frac{\partial \bar{\Theta}}{\partial x_n} + \bar{N}' \bar{\Theta} + \frac{H'}{\lambda} = 0$$

che si ottiene dalla (27) cambiandovi  $\theta$  in  $\lambda \bar{\Theta}$ .

Avendo riguardo infatti al modo con cui si suppone di ottenere la (51) dalla (46), e alle formole (28), (46), (47) e (48) si vede subito che si avrà

$$(\bar{G}_0)' = \bar{G}_s + K_s - A_s - k_s L_a = G_s + K_s - A_s - k_s L_a + a_s \lambda_k + k_s \lambda_a,$$

$$(\bar{N})' = L + \Sigma a_r \frac{\partial \bar{M}}{\partial x_r} + \bar{M}(\bar{b} - L_a) = L + \Sigma a_r \frac{\partial M}{\partial x_r} + M(b - L_a) - \lambda_k L_a + \Sigma a_r \frac{\partial \lambda_k}{\partial x_r} + \\ + b \lambda_k + M \lambda_a + \lambda_a \lambda_k,$$

$$\left(\frac{H}{\lambda}\right)' = \Sigma a_r \frac{\partial \frac{H}{\lambda}}{\partial x_r} - \frac{H}{\lambda} L_a + \frac{H}{\lambda} \bar{b} = \frac{1}{\lambda} \Sigma a_r \frac{\partial H}{\partial x_r} - \frac{H}{\lambda} L_a + \frac{H}{\lambda} b;$$

e per le (28), (49) e (50) avremo anche

$$(\bar{G}_s)' = G'_s + a_s \lambda_k + k_s \lambda_a,$$

$$(\bar{N})' = N' - \lambda_k L_k + \Sigma a_r \frac{\partial \lambda_k}{\partial x_r} + \pi(\log \lambda) - \Sigma A_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} + \Sigma_{r,s} A_{rs} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_s},$$

$$\left(\frac{H}{\lambda}\right)' = \frac{H'}{\lambda}.$$

D'altra parte facendo il cambiamento di  $\theta$  in  $\lambda \Theta$  nella (27) per ottenere la (52), basta avere riguardo alle formole (47) e ancora alle (28) per trovare subito che  $G'_s = (G_s)'$ , e

$$\bar{N}' = N' + \frac{1}{\lambda} F(\lambda) + \Sigma G'_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} = N' + \frac{1}{\lambda} F(\lambda) + \pi(\log \lambda) - \lambda_k L_a + \\ + \Sigma (K_s - A_s) \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} = (\bar{N})' + \frac{1}{\lambda} F(\lambda) - \Sigma a_r \frac{\partial \lambda_k}{\partial x_r} - \Sigma A_{rs} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_s} + \Sigma K_s \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_s}$$

e quindi, osservando che con calcoli già fatti altre volte si trova che

$$\Sigma a_r \frac{\partial \lambda_k}{\partial x_r} = F(\log \lambda) + \Sigma K_s \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_s}, \text{ si vede subito che } N' = (\bar{N})' \text{ e così resta dimo-}$$

strato tutto quello che volevamo.

Aggiungiamo poi che quando, come ora supponiamo, insieme alle (19) siano soddisfatte anche le (31) o (35) allora essendo invarianti sì la  $L_1$  che la  $L_2$  si vede subito dalle (39) o (40) che sarà un invariante anche la espressione

$$(53) \quad I = \frac{A_{22} G_1 (K_1 - A_1) - A_{12} \{ G_1 (K_2 - A_2) + G_2 (K_1 - A_1) \} + A_{11} G_2 (K_2 - A_2)}{A^2} + \\ + \Sigma \left( A_{1r} \frac{\partial \frac{G_2}{A}}{\partial x_r} - A_{2r} \frac{\partial \frac{G_1}{A}}{\partial x_r} \right) + \frac{G_2}{2A} (A_1 + K_1) - \frac{G_1}{2A} (A_2 + K_2).$$

Determinando inoltre per mezzo delle (23) i valori di  $L_1$  e  $L_2$  e poi quello di  $\frac{L_1 + L_2}{2}$  si vede subito che anche la espressione

$$(54) \quad I_1 = N + \frac{A_{11} G_2^2 - 2A_{12} G_1 G_2 + A_{22} G_1^2}{\Delta^2} +$$

$$- \frac{2}{\Delta} \sum \left\{ (A_{12} A_{1r} - A_{11} A_{2r}) \frac{\partial}{\partial x_r} \frac{G_2}{\Delta} + (A_{12} A_{2r} - A_{22} A_{1r}) \frac{\partial}{\partial x_r} \frac{G_1}{\Delta} \right\} -$$

$$- \frac{\{A_{11}(A_2 + K_2) - A_{12}(A_1 + K_1)\} G_1 + \{A_{22}(A_1 + K_1) - A_{12}(A_2 + K_2)\} G_2}{\Delta^2} +$$

$$+ \frac{(A_1 - K_1) G_2 - (A_2 - K_2) G_1}{2\Delta}$$

è un altro invariante.

E aggiungiamo inoltre che, siccome data una equazione (1) delle nostre classi si può sempre passare ad un'altra (46) col cambiarvi  $z$  in  $\lambda z$  per la quale gli invarianti siano gli stessi, così profittando della indeterminazione di  $\lambda$  si potrà sempre partire da una equazione cogli stessi invarianti e nella quale fra i coefficienti delle derivate del prim' ordine sussista una relazione speciale, o sia zero uno dei coefficienti medesimi.

24. Per la circostanza poi che, nel caso di  $n > 2$ , per la prima parte della dimostrazione del paragrafo precedente, può ammettersi, come abbiamo espressamente notato, che siano soddisfatte solo le condizioni (19) o (20) senza che lo siano le (35) e viceversa, è ora il caso di fare rilevare in modo speciale che si avranno così classi di equazioni (1) con più di due variabili per le quali non si avrà che un solo invariante  $L$  tanto in principio che per ciascuna delle trasformate successive, e questo invariante nel passare da una equazione all'altra rimarrà sempre lo stesso; e si avranno classi di equazioni (1) per le quali, come avviene sempre nel caso di due sole variabili, vi saranno due invarianti  $L_1$  e  $L_2$  per ogni equazione tanto in principio che per ciascuna delle trasformate successive, senza escludere che i due invarianti di una stessa di queste equazioni possano talvolta essere uguali fra loro, nel qual caso lo saranno anche i due di ciascuna delle trasformate successive seguenti. S'intenda che si suppone sempre qui che per le equazioni (1) che si considerano siano soddisfatte tutte le condizioni che vengono dalle condizioni (4).

25. È poi molto notevole che si può anche inversamente dimostrare che avendosi due equazioni della forma (1) cogli stessi termini del secondo ordine  $A_{r,s} \frac{\partial^2 z}{\partial x_r \partial x_s}$ , e che siano della classe di quelle che hanno ambedue gli invarianti  $L_1$  e  $L_2$  (tali cioè che per esse se non sarà  $n = 2$ , oltre alle (4) siano soddisfatte tanto le condizioni (19) o (20) che le (31) o (35)), se si troverà che gli invarianti  $L_1$  e  $L_2$  relativi ai due sistemi coniugati  $(k, a)$  e  $(a, k)$  di valori delle  $k$  e  $a$  per la prima equazione sono rispettivamente uguali agli invarianti corrispondenti della seconda, allora le due equazioni, quando si faccia astrazione dal termine indipendente dalla funzione  $z$  e dalle derivate, si ridurranno sempre l'una all'altra col cambiare  $z$  in  $\lambda z$ , essendo  $\lambda$  una funzione conveniente di  $x_1, x_2, \dots, x_n$  per la quale potranno aversi  $n - 1$  valori diversi.

Indichiamo perciò con

$$(55) \quad F(z) + G_{0,1} \frac{dz}{\partial x_1} + G_{0,2} \frac{\partial z}{\partial x_2} + \dots + G_{0,n} \frac{\partial z}{\partial x_n} N_0 z + H_0 = 0,$$

la seconda delle equazioni come la (1) che qui vogliamo considerare, e poniamo per abbreviare  $G_{nr} - G_r = g_r$ .

Avendo riguardo alla (39) si vedrà subito intanto che la condizione perchè la differenza  $L_2 - L_1$  degli invarianti della equazione (1) sia uguale alla differenza corrispondente  $L_{0,2} - L_{0,1}$  degli invarianti della (54) è la seguente

$$(56) \quad G = \frac{2}{\Delta^2} \{ (A_{11} g_2 - A_{12} g_1) (A_2 - K_2) + (A_{22} g_1 - A_{12} g_2) (A_1 - K_1) \} + \\ + \frac{2}{\Delta} \Sigma \left( A_{2,r} \frac{\partial g_1}{\partial x_r} - A_{1,r} \frac{\partial g_2}{\partial x_r} \right) + g_1 \Sigma \left( a_r \frac{\partial \frac{k_2}{\Delta}}{\partial x_r} + k_r \frac{\partial \frac{a_2}{\Delta}}{\partial x_r} \right) - a_2 \Sigma \left( a_r \frac{\partial \frac{k_1}{\Delta}}{\partial x_r} + k_r \frac{\partial \frac{a_1}{\Delta}}{\partial x_r} \right) = 0;$$

e questa dunque in particolare sarà soddisfatta quando, come ora supponiamo, sia  $L_{0,1} = L_1$ ,  $L_{0,2} = L_2$ ; e ora in forza di questa equazione (56) e di una delle due  $L_{0,1} = L_1$ ,  $L_{0,2} = L_2$  (che porterà necessariamente anche l'altra), si troverà con facilità che quando sono soddisfatte esistono sempre  $n-1$  valori di  $\lambda$  pei quali la equazione (55) risulta dalla (1) col cambiarvi  $z$  in  $\lambda z$ .

Avendo riguardo infatti alle (47), si vede che onde questo avvenga bisogna intanto che esista almeno un valore  $\lambda$  pel quale si abbiano le due equazioni

$$k_1 \lambda_a + a_1 \lambda_k = g_1, \quad k_2 \lambda_a + a_2 \lambda_k = g_2,$$

ovvero

$$(57) \quad \begin{cases} \lambda_a = \Sigma a_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} = \frac{1}{\Delta} (a_2 g_1 - a_1 g_2), \\ \lambda_k = \Sigma k_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} = \frac{1}{\Delta} (k_1 g_2 - k_2 g_1); \end{cases}$$

cioè dovrà esistere un integrale  $\mathcal{A} = \log \lambda$  comune alle due equazioni

$$(58) \quad \Sigma a_r \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial x_r} = p_a, \quad \Sigma k_r \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial x_r} = p_k,$$

nelle quali si è posto per abbreviare

$$p_a = \frac{1}{\Delta} (a_2 g_1 - a_1 g_2), \quad p_k = \frac{1}{\Delta} (k_1 g_2 - k_2 g_1).$$

Ora la ricerca di un integrale di questa equazione si può ridurre, come è noto, a quella di un integrale  $P$  comune alle altre omogenee

$$(59) \quad \Sigma a_r \frac{\partial P}{\partial x_r} + p_a \frac{\partial P}{\partial \mathcal{A}} = 0, \quad \Sigma k_r \frac{\partial P}{\partial x_r} + p_k \frac{\partial P}{\partial \mathcal{A}} = 0,$$

e noi prenderemo perciò a studiare queste equazioni.

Indicando con  $\chi_a$  l'operazione  $\Sigma a_r \frac{\partial}{\partial x_r} + p_a \frac{\partial}{\partial \mathcal{A}}$  e con  $\chi_k$  l'altra  $\Sigma k_r \frac{\partial}{\partial x_r} + p_k \frac{\partial}{\partial \mathcal{A}}$ ,

si trova con tutta facilità

$$\begin{aligned}\chi_k[\chi_a(P)] - \chi_a[\chi_k(P)] &= \Sigma_r \Sigma_s \left( k_s \frac{\partial a_r}{\partial x_s} - a_s \frac{\partial k_r}{\partial x_s} \right) \frac{\partial P}{\partial x_r} + \frac{\partial P}{\partial A} \Sigma_s \left( k_s \frac{\partial p_a}{\partial x_s} - a_s \frac{\partial p_k}{\partial x_s} \right) = \\ &= \Sigma_r (A_r - K_r) \frac{\partial P}{\partial x_r} + \frac{\partial P}{\partial A} \Sigma_s \left( k_s \frac{\partial p_a}{\partial x_s} - a_s \frac{\partial p_k}{\partial x_s} \right),\end{aligned}$$

e poichè se  $n > 2$  si ha dalle (31)

$$A_r - K_r = \frac{A_1 - K_1}{A} (k_r a_s - k_s a_r) + \frac{A_2 - K_2}{A} (k_1 a_r - k_r a_1),$$

sarà anche

$$\begin{aligned}\chi_k[\chi_a(P)] - \chi_a[\chi_k(P)] &= \frac{A_1 - K_1}{A} \left\{ a_s \Sigma k_r \frac{\partial P}{\partial x_r} - k_s \Sigma a_r \frac{\partial P}{\partial x_r} \right\} + \\ &+ \frac{A_2 - K_2}{A} \left\{ k_1 \Sigma a_r \frac{\partial P}{\partial x_r} - a_1 \Sigma k_r \frac{\partial P}{\partial x_r} \right\} + \frac{\partial P}{\partial A} \Sigma \left( k_r \frac{\partial p_a}{\partial x_r} - a_r \frac{\partial p_k}{\partial x_r} \right),\end{aligned}$$

e questa varrà anche per  $n = 2$  perchè allora si riduce subito alla precedente.

Ora quando si ammette che le (59) siano soddisfatte, questa si trasforma subito nell'altra

$$\begin{aligned}\chi_k[\chi_a(P)] - \chi_a[\chi_k(P)] &= \frac{\partial P}{\partial A} \left\{ \frac{A_1 - K_1}{A} (k_s p_a - a_s p_k) + \frac{A_2 - K_2}{A} (a_1 p_k - k_1 p_a) + \right. \\ &\quad \left. + \Sigma \left( k_r \frac{\partial p_a}{\partial x_r} - a_r \frac{\partial p_k}{\partial x_r} \right) \right\},\end{aligned}$$

e basta avere riguardo ai valori di  $p_a$  e  $p_k$  ed eseguire i calcoli per trovare subito che

$$\chi_k[\chi_a(P)] - \chi_a[\chi_k(P)] = G \frac{\partial P}{\partial A},$$

e quindi per la (56) si ha identicamente  $\chi_k[\chi_a(P)] - \chi_a[\chi_k(P)] = 0$ ; donde apparisce che le equazioni (59) danno luogo a un sistema jacobiano di due equazioni con  $n + 1$  variabili  $x_1, x_2, \dots, x_n, A$ , pel quale si hanno in conseguenza  $n - 1$  integrali distinti  $P_1, P_2, \dots, P_{n-1}$  che uguagliati a costanti arbitrarie conducono ad altrettanti integrali distinti  $A$  o  $\lambda$  comuni alle due equazioni (58) o alle due (57); e questo dimostra intanto che, sotto le nostre ipotesi della uguaglianza degli invarianti  $L_1$  e  $L_2$  delle equazioni (1) e (54), i coefficienti  $G_{0,1}, G_{0,2}, \dots, G_{0,n}$  di quest'ultima sono quelli che risultano dalla equazione (1) col cambiarvi  $x$  in  $\lambda x$ , essendo  $\lambda$  uno degli indicati  $n - 1$  integrali comuni delle equazioni (57).

D'altra parte, a causa delle formole che danno gli invarianti  $L_1$  o  $L_2$  in funzione dei coefficienti delle equazioni alle quali corrispondono, si vede che il valore di  $\bar{N}$  corrispondente alla equazione che viene dalla (1) col farvi questo cambiamento di  $x$  in  $\lambda x$  dipende linearmente dall'invariante stesso  $L_1$  o  $L_2$  e dai coefficienti  $\bar{G}_1, \bar{G}_2, \dots, \bar{G}_n$  della trasformata al modo stesso che  $N_0$  dipende dallo stesso invariante e dai coefficienti  $G_{0,1}, G_{0,2}, \dots, G_{0,n}$  della (55), dunque evidentemente, per es-

sere col valore determinato di  $\lambda$   $G_{0,s} = \bar{G}_s$ , sarà anche  $N_0 = \bar{N}$ , e si può quindi ora asserire che anche per quanto riguarda il coefficiente  $N_0$  la (55) risulta dalle (1) col cambiarvi  $z$  in  $\lambda z$ ; e così il nostro teorema resta ora dimostrato in tutti i casi.

Per queste dimostrazioni poi, avendo riguardo alla seconda delle (47) si può anche aggiungere che gli  $n - 1$  integrali comuni  $\lambda$  delle due equazioni lineari del primo ordine (57) danno  $n - 1$  integrali particolari della equazione del second'ordine

$$F(\lambda) + G_1 \frac{\partial \lambda}{\partial x_1} + G_2 \frac{\partial \lambda}{\partial x_2} + \dots + G_n \frac{\partial \lambda}{\partial x_n} + (N - N_0) \lambda = 0,$$

che è una equazione che viene dalla equazione data (1) sostituendovi per  $N$  la differenza  $N - N_0$  e facendovi  $H = 0$ .

E tutto questo, come già notammo, è sempre nel supposto che le equazioni (1) e (55), se sono a più di due variabili, soddisfino alle varie condizioni che vengono dalle (4), (19) e (31) o (35) che si richiedono per l'applicabilità dei nostri processi di trasformazione, e il determinante  $\Delta$  non sia zero; mentre nel caso delle equazioni a due variabili non si ha altra condizione che quest'ultima relativa a  $\Delta$ , per modo che in questo caso vengono ad escludersi soltanto le equazioni del tipo parabolico.

Volendo poi, alle equazioni (57) possono evidentemente sostituirsi le altre

$$2 \sum A_{1,r} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} = g_1, \quad 2 \sum A_{2,r} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} = g_2$$

che dipendono direttamente dai coefficienti delle (1) e (55).

26. Il legame che già risulta alla evidenza, e del quale daremo la spiegazione fra breve, fra gli studii generali attuali e quelli fatti dal Darboux per la equazione speciale di Eulero-Laplace può spingersi anche più oltre.

Distinguiamo perciò, quando  $n > 2$ , il caso delle equazioni (1) per le quali, oltre a essere soddisfatte le condizioni che vengono dalle (4), sono soddisfatte altresì tutte quelle che vengono dalla (19) o (20) e dalle (31) o (35) per modo che per esse si hanno due invarianti  $L$ ; e quello in cui, oltre sempre alle condizioni che vengono dalle (4), sono soddisfatte soltanto quelle che vengono dalle (19) o (20), o quelle che vengono dalle (35), per modo che per esse si ha un solo invariante  $L$ .

Fermiamoci dapprima sulle prime di queste equazioni, e insieme a queste consideriamo quelle corrispondenti al caso di  $n = 2$ ; e osserviamo che, per tutte queste equazioni vengono ad essere possibili, su esse e su tutte le trasformate successive finchè non se ne trovi una con un invariante zero, le trasformazioni corrispondenti all'uno o all'altro dei due sistemi  $(k, a)$  e  $(a, k)$  di valori delle  $k$  e  $a$ . Introducendo poi per queste equazioni le notazioni che Darboux introduce per le sue, indichiamo con  $E$ , o anche, per maggiore analogia colle altre notazioni, con  $E_0$  la parte che contiene  $z$  e le derivate nella equazione dalla quale si parte (cioè il primo membro di questa equazione (1) quando si fa astrazione dal termine indipendente da  $z$  e dalle derivate, o si suppone nullo); e indichiamo con  $E_1, E_2, E_3 \dots$  le parti corrispondenti delle equazioni che si ottengono successivamente coll'applicare ogni volta la trasformazione corrispondente al primo sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$ ; e con  $E_{-1}, E_{-2}, E_{-3} \dots$  le parti corrispondenti delle equazioni che si ottengono coll'applicare invece succes-

sivamente sempre le trasformazioni corrispondenti al sistema coniugato  $(a, k)$  di valori delle  $k$  e  $a$ ; e inoltre in generale indichiamo con  $h_0$  e  $k_0$  gli invarianti (corrispondenti agli  $h$  e  $k$  di Darboux) che sopra indicavamo con  $L_1$  e  $L_2$  relativi alla prima equazione  $E_0$ , e con  $h_{-i}$ ,  $k_{-i}$  quelli relativi alla equazione  $E_{-i}$ .

Fatta allora, come Darboux, la serie di equazioni

$$(E) \quad \dots E_{-i} \dots, E_{-3}, E_{-2}, E_{-1}, E_0, E_1, E_2, E_3, \dots E_i, \dots$$

e considerando, in generale, come se fossero le stesse due equazioni che hanno gli stessi invarianti  $L_1$  e  $L_2$  o  $h$  e  $k$  (perchè dietro i risultati precedenti esse si mutano l'una nell'altra col cambiare  $z$  in  $\lambda z$ ), sarà facile vedere che applicando a una delle nostre equazioni  $E_p$  ( $p$  posit. negat. o nullo) della serie precedente la trasformazione corrispondente al sistema  $(k, a)$ , la equazione cui essa dà luogo è la seguente  $E_{p+1}$ , mentre applicandovi la trasformazione coniugata  $(a, k)$ , la equazione cui dà luogo è la precedente  $E_{p-1}$ , e quindi i due sistemi coniugati  $(k, a)$  e  $(a, k)$  di valori delle  $k$  e  $a$  non danno luogo che ad una unica serie di equazioni, cioè alla serie (E), che potrà talvolta arrestarsi in un senso o nell'altro quando si giunga a un invariante nullo; il tutto precisamente come per le equazioni di Eulero-Laplace considerate da Darboux.

Per dimostrare questo, evidentemente basterà prendere a considerare il caso in cui  $p$  è positivo, e in questo caso limitarsi a mostrare che facendo allora sulla  $E_p$  la trasformazione corrispondente al sistema  $(a, k)$  delle  $(k, a)$  coniugato a quello  $(k, a)$  che porterebbe alle equazioni successive  $E_{p+1}$ ,  $E_{p+2}$ , ... si passa a una equazione i cui invarianti sono quelli  $h_{p-1}$ ,  $l_{p-1}$  della  $E_{p-1}$ ; nè vi sarà bisogno di fare altre considerazioni giacchè la trasformazione corrispondente al sistema  $(k, a)$  dà senz'altro la  $E_{p+1}$  e i procedimenti per  $p$  negativo sarebbero gli stessi; e per  $p=0$  la cosa è evidente.

Ora se alla  $E_p$  che ha gli invarianti  $h_p$  e  $l_p$  si applica la trasformazione corrispondente al sistema  $(a, k)$  di valori delle  $k$  e  $a$ , e si indicano con  $H$  e  $L$  gli invarianti della equazione trasformata, per quanto si disse al § 21 si avrà subito  $H = l_p = h_{p-1}$ , mentre per la (41) avremo

$$\begin{aligned} L &= 2l_p - h_p + F(\log l_p) + \sum P_r \frac{\partial \log l_p}{\partial x_r} + 2Q = \\ &= 2h_{p-1} - h_p + F(\log h_{p-1}) + \sum P_r \frac{\partial \log h_{p-1}}{\partial x_r} + 2Q. \end{aligned}$$

Ma per le (44) si ha anche

$$h_p = 2h_{p-1} - l_{p-1} + F(\log h_{p-1}) + \sum P_r \frac{\partial \log h_{p-1}}{\partial x_r} + 2Q,$$

quindi evidentemente sarà  $L = l_{p-1}$ , e questo dimostra appunto quanto volevamo.

Considerando poi, quando  $n > 2$ , le equazioni (1) per le quali, oltre sempre alle condizioni (4), sono soddisfatte soltanto le (19) o (20), o soltanto le (35), per es. le (19) o (20), osserviamo che in questo caso sulla prima equazione  $E_0$  non può farsi che la trasformazione corrispondente al sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$ , e quando il suo invariante  $L$  non è zero potremo passare alla trasformata successiva  $E$ , sulla

quale non potrà farsi che la trasformazione corrispondente al sistema coniugato  $(a, k)$ , e poi da questa equazione  $E_1$ , il cui invariante  $L$  sarà ancora uguale al precedente, si passerà a un'altra  $E'_2$  sulla quale si potrà fare solo la trasformazione corrispondente al primo sistema  $(k, a)$ , e così successivamente. Ne segue che in questo caso non potremo avere che la serie seguente di equazioni in un solo senso

$$(E') \quad E_0, E_1, E'_2, E'_3, \dots$$

che però non si arresterà mai perchè per queste avremo sempre uno stesso invariante  $L$  uguale a quello che si aveva in principio per la equazione di partenza  $E_0$ ; e queste equazioni  $(E')$ , come quelle della serie  $(E)$  del caso precedente, saranno ancora tali che riuscendo a integrarne una, le altre si integreranno pure senza difficoltà; con questa differenza solo che mentre la serie  $(E)$  potrà arrestarsi in uno o nei due sensi, e allora l'integrale dell'ultima equazione determinata sarà subito conosciuto mediante l'integrazione di due equazioni lineari del primo ordine, per la serie  $(E')$  questa circostanza non potrà presentarsi, e solo altre circostanze speciali potranno portare a conoscere l'integrale di una equazione della serie stessa  $(E')$ .

27. Un'altra osservazione generale è pure il caso di fare per le equazioni a due invarianti  $L$ , per le quali cioè le condizioni che vengono dalle (19) o (20) e al tempo stesso quelle che vengono dalle (31) o (35) sono tutte soddisfatte.

Si osservi che avendo riguardo alla formola (40) si vede che la condizione onde i due invarianti  $L_1$  e  $L_2$  o  $h_0$  e  $l_0$  delle equazioni (1) che noi consideriamo risultino uguali fra loro è la seguente:

$$(60) \quad \frac{L_2 - L_1}{2} = V = \frac{A_{11}(K_2^2 - A_2^2) - 2A_{12}(K_1K_2 - A_1A_2) + A_{22}(K_1^2 - A_1^2)}{2\Delta^2} + \\ + \frac{1}{2} \Sigma \left( A_{1r} \frac{\partial \frac{A_2 + K_2}{\Delta}}{\partial x_r} - A_{2r} \frac{\partial \frac{A_1 + K_1}{\Delta}}{\partial x_r} \right) + \\ + \frac{1}{\Delta} \Sigma \left\{ (A_{12}A_{1r} - A_{11}A_{2r}) \frac{\partial \frac{K_2 - A_2}{\Delta}}{\partial x_r} + (A_{12}A_{2r} - A_{22}A_{1r}) \frac{\partial \frac{K_1 - A_1}{\Delta}}{\partial x_r} \right\} - I = 0,$$

dove  $I$  è l'invariante (53).

D'altra parte calcolando, come già dicemmo al § 23,  $L_1$  e  $L_2$  e quindi  $\frac{L_1 + L_2}{2}$  per mezzo della (28) si trova che

$$(61) \quad \frac{L_1 + L_2}{2} = U = \frac{A_{11}(A_2^2 + K_2^2) - 2A_{12}(A_1A_2 + K_1K_2) + A_{22}(A_1^2 + K_1^2)}{\Delta^2} - \\ - \frac{1}{2} \Sigma \left( A_{1r} \frac{\partial \frac{A_2 - K_2}{\Delta}}{\partial x_r} - A_{2r} \frac{\partial \frac{A_1 - K_1}{\Delta}}{\partial x_r} \right) + \\ + \frac{1}{\Delta} \Sigma \left\{ (A_{12}A_{1r} - A_{11}A_{2r}) \frac{\partial \frac{A_2 + K_2}{\Delta}}{\partial x_r} + (A_{12}A_{2r} - A_{22}A_{1r}) \frac{\partial \frac{A_1 + K_1}{\Delta}}{\partial x_r} \right\} + I,$$



essendo  $I_1$  l'invariante (54), e quindi si ha

$$(62) \quad L_1 = U - V, \quad L_2 = U + V$$

e quando  $V$  sia nullo, cioè quando sia soddisfatta la condizione (60) sarà  $L_1 = L_2 = U$ , dove  $U$  è dato dalla (61).

Osservando poi che per le equazioni (1) che qui consideriamo e che non sono del tipo parabolico, se i coefficienti sono reali esse non possono essere che del tipo iperbolico o del tipo ellittico (§ 6), se ne dedurrà che le quantità  $\frac{k_r}{k_1}$  e  $\frac{a_r}{a_1}$  collo stesso indice o saranno tutte reali, e allora saremo nel caso delle equazioni del tipo iperbolico, o quando non siano reali e uguali fra loro saranno complesse e coniugate (§ 9) (e alcune di queste ve ne saranno sempre) e allora saremo nel caso delle equazioni del tipo ellittico. In quest'ultimo caso delle equazioni del tipo ellittico, anche i valori di  $L_1$  e  $L_2$  quando non siano reali e uguali fra loro saranno sempre complessi e coniugati, e quindi evidentemente la condizione (60) o  $V = 0$  della loro uguaglianza corrisponderà appunto anche a quella della loro realtà, e viceversa.

E osservando anche che in questo caso dei coefficienti reali col mutare  $i$  in  $-i$  la  $V$  cangia soltanto di segno, mentre  $U$  non muta, se ne deduce che  $U$  è reale, e  $V$  è puramente immaginario; e si può affermare anche che nel caso delle nostre equazioni del tipo ellittico e a coefficienti reali l'essere zero uno degli invarianti  $L_1$  e  $L_2$  porta di necessità che anche l'altro lo sia, cioè i due invarianti non potranno essere zero che insieme, e quando si abbiano le due condizioni  $U = 0$ ,  $V = 0$ .

Infine si deve notare che questi risultati valgono anche pel caso che, supposte sempre soddisfatte le solite condizioni (4), non lo siano tutte quelle che vengono dalle (19) o (20) e (31) o (35), e le quantità  $L_1$  e  $L_2$  si considerino semplicemente come quelle che corrispondono alle trasformazioni delle (1) che si ottengono ancora (come si disse nei §§ 12 e 22) per mezzo dei due sistemi  $(k, a)$  e  $(a, k)$  di valori delle  $k$  e  $a$  quando si richiede semplicemente che nella equazione trasformata (2)

manchino i due termini  $\alpha_1 \frac{\partial s}{\partial x_1}$  e  $\alpha_2 \frac{\partial s}{\partial x_2}$ ; soltanto allora queste quantità  $L_1$  e  $L_2$ ,

come le  $I$  e  $I_1$ , non avranno più (almeno ordinariamente) la particolarità di essere invarianti della (1). Sostituendo poi, come nel § 22, agli indici 1 e 2 gli altri  $h$  e  $i$ , nel supposto che per la coppia di variabili  $x_h, x_i$  la equazione (1) non sia del tipo parabolico, questi risultati saranno relativi alle funzioni  $L$  corrispondenti al caso in

cui nella trasformata (2) si vuole che manchino i termini  $\alpha_h \frac{\partial s}{\partial x_h}$ ,  $\alpha_i \frac{\partial s}{\partial x_i}$ .

28. Prima di procedere oltre in questi studi fermiamoci su un caso particolare che merita di essere considerato in modo speciale, quello cioè in cui sono costanti i tre coefficienti  $A_{rr}$ ,  $A_{rs}$ ,  $A_{ss}$  relativi alle derivate seconde corrispondenti alle due variabili  $x_r$  e  $x_s$  soltanto, nel supposto che per questa coppia di variabili la equazione data (1) non sia del tipo parabolico.

Preso questa coppia di variabili per la  $(x_1, x_2)$ , potremo supporre costanti senz'altro le  $k_1$  e  $a_1$  e allora lo saranno anche le  $k_2$  e  $a_2$ , e le  $A_1, A_2, K_1, K_2$  saranno zero.

In questo caso poi le condizioni (19) che si hanno per  $n > 2$  si ridurranno alle seguenti:

$$(63) \quad \begin{vmatrix} k_1 & a_1 & G_1 \\ k_2 & a_2 & G_2 \\ k_3 & a_3 & G_3 - A_3 \end{vmatrix} = 0, \quad \text{e} \quad \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & G_1 \\ A_{12} & A_{22} & G_2 \\ A_{13} & A_{23} & G_3 - A_3 \end{vmatrix} = 0,$$

cioè le  $G_1, G_2, G_3$  dovranno essere legate fra loro da speciali relazioni lineari; e inoltre le condizioni (31) si ridurranno alle altre semplicissime  $K_s = A_s$ .

Si aggiunga che gli invarianti  $I$  e  $I_1$  dati dalle (53) e (54) si ridurranno ai seguenti più semplici:

$$(64) \quad \begin{cases} I = \frac{1}{A} \sum \left( A_{1r} \frac{\partial G_2}{\partial x_r} - A_{2r} \frac{\partial G_1}{\partial x_r} \right), \\ I_1 = N + \frac{A_{11} G_2^2 - 2A_{12} G_1 G_2 + A_{22} G_1^2}{A^2} - \frac{2}{A^2} \sum \left\{ (A_{12} A_{1r} - A_{11} A_{2r}) \frac{\partial G_1}{\partial x_r} + \right. \\ \left. + (A_{12} A_{2r} - A_{22} A_{1r}) \frac{\partial G_2}{\partial x_r} \right\}, \end{cases}$$

e per le formole del paragrafo precedente avremo  $U = I_1$ ,  $V = -I$ , e

$$(65) \quad L_1 = I_1 + I, \quad L_2 = I_1 - I,$$

per modo che la condizione di uguaglianza dei due invarianti  $L_1$  e  $L_2$ , o di realtà di questi invarianti nel caso delle equazioni di tipo ellittico a coefficienti reali si ridurrà a quella che sia zero l'invariante  $I$ .

Inoltre, sempre in questo caso, avremo

$$b_1 = M_2 = \frac{a_2 G_1 - a_1 G_2}{A}, \quad M_1 = b_2 = - \frac{k_2 G_1 - k_1 G_2}{A},$$

e quando, dopo aver fatto p. es. la trasformazione corrispondente al sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$ , si passerà a quella successiva corrispondente p. es. agli stessi valori delle  $k$  e  $a$ , dalle formole (28) e da quelle del § 21 avremo

$$\begin{aligned} G'_s &= G_s - K_s L_{1,s}, \quad N' = L_1 + \sum a_r \frac{\partial M_1}{\partial x_r} + M_1 (b_1 - L_{1,a}), \\ H' &= H(b_1 + H_{1,a} - L_{1,a}), \\ b'_{11} &= b_1 - L_{1,a}, \quad M'_{1,1} = M_1, \\ L'_{11} &= 2L_1 - L_2 + F(\log L_1) + \sum_3^n A_r \frac{\partial \log L_1}{\partial x_r}; \end{aligned}$$

talchè, in questo caso, nelle successive trasformazioni, quando si conservi lo stesso sistema  $(k, a)$  delle  $k$  e  $a$ , il valore di  $M$  si manterrà sempre lo stesso, e il valore di  $b_1$  si muterà in  $b_1 - L_{1,a}$ , essendo  $b_1$  e  $L_1$  i valori che si saranno avuti per le  $b$  e  $L$  nella trasformazione precedente.

Se poi, più particolarmente ancora, oltre ai tre coefficienti  $A_{11}, A_{12}, A_{22}$ , saranno costanti anche tutti gli altri coefficienti  $A_{rs}$ , allora, venendo ad essere costanti

tutte le  $k_s$  e  $a_s$ , e zero tutte le  $K_s$  e  $A_s$ , le condizioni (63) si ridurranno alle altre più semplici.

$$(66) \quad \begin{vmatrix} k_1 & a_1 & G_1 \\ k_2 & a_2 & G_2 \\ k_s & a_s & G_s \end{vmatrix} = 0, \quad o \quad \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & G_1 \\ A_{12} & A_{22} & G_2 \\ A_{11} & A_{22} & G_s \end{vmatrix} = 0,$$

e quindi le relazioni fra le  $G_1, G_2, G_s$  oltre ad essere lineari saranno anche omogenee, e le (31) saranno identicamente soddisfatte senz'altro; per modo che, in questo caso dei coefficienti  $A_{rs}$  tutti costanti, per l'applicabilità di tutte le nostre trasformazioni alla equazione (1), quando  $n > 2$ , si richiederà soltanto che riescano soddisfatte tutte le condizioni che vengono dalle (4) e le (66), perchè allora le (31) verranno soddisfatte da sè; mentre per  $n = 2$  non si avranno al solito condizioni di sorta.

E in questo caso dei coefficienti  $A_{rs}$  tutti costanti, le nostre equazioni non potranno essere altro che della classe di quelle con due invarianti  $L$ , e non ve ne saranno di quelle con uno solo di questi invarianti. Per esse poi il valore di  $L'_{11}$  prenderà la forma più semplice

$$L'_{11} = 2L_1 - L_2 + F(\log L_1)$$

che concorda perfettamente con quella nota relativa alle solite equazioni Eulero-Laplace con due variabili; per modo che quando sia soddisfatta la condizione  $I = 0$  che si richiede per la eguaglianza dei due primi invarianti  $L_1$  e  $L_2$ , o per la loro realtà nel caso delle equazioni del tipo ellittico a coefficienti reali, si avrà

$$L'_{11} = L + F(\log L)$$

essendo  $L$  il valore comune dei due primi invarianti  $L_1$  e  $L_2$ .

E poichè in questo caso dei coefficienti  $A_{11}$  costanti, per la equazione più semplice  $F(z) + Lz = H$  vengono ad essere soddisfatte identicamente le condizioni (66) e i suoi due primi invarianti  $L_1$  e  $L_2$  sono appunto uguali a  $L$ , così per quanto si disse ai §§ 23 e 25 la equazione (1), nella quale s'intende che se  $n > 2$  i coefficienti  $A_{rs}$  oltre ad essere costanti soddisfino alle condizioni che vengono dalle (4) e fra le  $G_1, G_2, G_s$  sussistano le relazioni (66), quando si abbia  $I = 0$  si ridurrà sempre a questa forma semplice col cambiarvi  $z$  in  $\lambda z$ , essendo  $\lambda$  una funzione conveniente di  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ; e viceversa se essa si ridurrà alla stessa forma  $F(z) + Lz = H$  sarà necessariamente  $I = 0$ . E se si dovrà ridurre alla forma  $F(z) = H$  che contiene soltanto le derivate del secondo ordine, dovranno essere zero ambedue gli invarianti  $I$  e  $I_1$  e viceversa <sup>(1)</sup>.

E quando per questa equazione  $F(z) + Lz = H$  non sia  $L = 0$ , perchè possa venire  $L'_{11} = 0$  alla seconda trasformazione, bisognerà che  $L$  soddisfi alla equazione  $L + F(\log L) = 0$ , la quale nel caso di  $n = 2$  e  $A_{11} = A_{22} = 1$ ,  $A_{12} = 0$  è la nota equazione di Liouville. Le equazioni quindi che sono della forma  $F(z) + Lz = H$ , e

<sup>(1)</sup> Questa particolarità, pel caso delle equazioni a due variabili e della forma

$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} + G_1 \frac{\partial z}{\partial x} + G_2 \frac{\partial z}{\partial y} + Nz = 0$ , fu rilevata dal Burgatti in una Memoria pubblicata negli Annali di Matematica di Milano, serie II, vol. 23, pag. 225.

nelle quali i coefficienti  $A_{rs}$  sono costanti, e se  $n > 2$  soddisfano alle varie condizioni che vengono dalle (4) s'integreranno tutte (e anche, come vedremo al § 31, con sole quadrature) quando  $L$  sia una funzione che soddisfa alla equazione  $F(\log L) + L = 0$ .

29. Tornando ora al caso generale, giova fermarci un poco più sulla circostanza appena accennata al § 24, cioè su quella che gli studi che abbiamo fatto portano a dire che quando il numero delle variabili è superiore a due, le equazioni a derivate parziali (1) alle quali si applicano le nostre trasformazioni possono dividersi in due classi, cioè:

A) quelle nelle quali finchè non si giunga a un invariante nullo  $L$  possono farsi successivamente tutte le trasformazioni corrispondenti ad ambedue i sistemi coniugati  $(k, a)$  e  $(a, k)$  di valori delle  $k$  e  $a$ ; e per queste equazioni vengono soddisfatte le condizioni che risultano dalle (4) e dalle (19) o (20), e dalle (31) o (35), e si hanno le varie particolarità indicate nei paragrafi precedenti;

B) quelle per le quali può farsi su esse soltanto una delle trasformazioni corrispondenti ad uno dei due sistemi  $(k, a)$  e  $(a, k)$ ; e poi quando l'unico invariante  $L$  che si ha per esse non venga nullo, anche sulle successive equazioni trasformate non si può fare che una sola delle trasformazioni stesse, e precisamente ogni volta può farsi soltanto quella che non poteva farsi nella trasformazione precedente, per modo cioè che le trasformazioni corrispondenti ai due sistemi  $(k, a)$  e  $(a, k)$  possono farsi ancora tutte e due, ma soltanto una per ciascuna equazione trasformata e alternativamente. E per queste equazioni oltre alle solite condizioni che risultano dalle (4) vengono soddisfatte soltanto quelle che risultano dalle (19) o (20) senza che siano soddisfatte tutte quelle che risultano dalle (31) o (35), o viceversa, e per esse l'invariante  $L$  quando non risulta zero per la prima equazione viene lo stesso per le trasformate successive indefinitamente.

Per abbreviare, chiameremo d'ora innanzi equazioni della classe (A) le prime, e equazioni della classe (B) le seconde; e nella classe (A) comprenderemo anche tutte le equazioni a derivate parziali con due sole variabili perchè, secondo quanto abbiamo detto ripetutamente, a queste si applicano tutti i nostri studi e trasformazioni senza che per esse si abbiano condizioni di sorta.

Le equazioni della classe (B) invece si avranno soltanto nel caso che le variabili siano più di due, e, in questo caso, soltanto quando i coefficienti  $A_{rs}$  dei termini del secondo ordine non siano tutti costanti (§ 28). Per queste poi, quando l'unico invariante  $L$  che allora si ha non sia zero, l'integrazione non potrà mai effettuarsi coi processi sopra indicati per mezzo di equazioni del primo ordine neppure colle successive trasformazioni, come invece in molti casi potrà farsi per le equazioni della classe (A); ma quando lo stesso invariante sia zero l'integrazione potrà effettuarsi subito cogli stessi processi anche per queste equazioni. In altro lavoro poi, mostrerò anche come, con trasformazioni successive di un genere differente da quelle considerate finora, anche queste equazioni (B), come pure le (A), possano in molti casi venire integrate per mezzo di equazioni del primo ordine; e quindi, anche la considerazione delle equazioni (B) che questi studi generali hanno messo in evidenza, presenta una particolare importanza in quanto dà luogo a classi di equazioni integrabili.

30. Le equazioni a più di due variabili della classe (B) corrispondono evidentemente in certo modo al caso trattato da Eulero per le solite equazioni a due variabili del tipo iperbolico senza il successivo complemento di Laplace che per le equazioni stesse (B) non può farsi.

Quelle della classe (A) invece corrispondono pienamente a quelle di Eulero-Laplace, e anzi l'aver trovato che ad esse si estendono completamente i risultati che si hanno per queste fa presentire che fra le equazioni medesime (A) e quelle di Eulero-Laplace debba esistere uno stretto legame, e forse anche che possano ridursi tutte a queste ultime con opportune trasformazioni.

Ed è questo appunto che avviene, come ora passerò a dimostrare; e se, dopo ciò, verranno a spiegarsi e ad apparire naturali i risultati che si sono ottenuti per le stesse equazioni (A), non cesseranno per questo gli studi che abbiamo fatto di avere una qualche importanza, inquantochè sono semplici e generali e non richiedono le indicate riduzioni delle equazioni stesse alle equazioni tipiche di Eulero-Laplace a due variabili; la possibilità delle quali riduzioni presenta difficoltà tali da renderle più teoriche che pratiche, per modo che è sempre utile che si possano ottenere i nostri risultati indipendentemente da quelle riduzioni delle equazioni date alla forma tipica di Eulero-Laplace. E d'altra parte rimarrà sempre anche il fatto che è con questi studi generali che si è potuto mettere in evidenza la esistenza delle equazioni a più di due variabili della classe (B) che in certi casi possono integrarsi, cosa questa che ha pure evidentemente la sua particolare importanza.

In ogni modo che la riduzione delle equazioni (A) alla forma tipica di Eulero-Laplace per un numero qualunque  $n$  di variabili ( $n = 2$  inclus.) possa sempre farsi si dimostra nel modo seguente.

Si scrivano le due equazioni a derivate parziali del primo ordine

$$(67) \quad \begin{cases} a_1 \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial x_2} + \dots + a_n \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial x_n} = 0, \\ k_1 \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial x_1} + k_2 \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial x_2} + \dots + k_n \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial x_n} = 0, \end{cases}$$

il primo membro delle quali costituisce la parte che contiene le derivate del primo ordine nelle nostre formole e funzioni trasformatrici, e precisamente nelle espressioni di  $\theta$  e nel primo membro della equazione data (o delle sue trasformate successive) dopo l'introduzione della funzione ausiliaria  $\theta$ .

Queste equazioni concordano pienamente colle (58) del § 25 quando in esse sia supposto  $p_a = p_k = 0$  o  $g_1 = g_2 = 0$ ; e supposto quindi che  $k_1 a_2 - k_2 a_1$  non sia zero, basta ripetere i ragionamenti fatti al § 25 stesso per concluderne che esse conducono subito a un sistema jacobiano di due equazioni con  $n$  variabili  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ; e quindi se  $n > 2$ , esse, oltre all'integrale  $\mathcal{A} = \text{cost}$  che naturalmente si esclude, hanno  $n - 2$  integrali distinti comuni

$$\mathcal{A}_1 = f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad \mathcal{A}_2 = f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad \dots \quad \mathcal{A}_{n-2} = f_{n-2}(x_1, x_2, \dots, x_n);$$

e per  $n = 2$  non ne hanno nessuno.

Preso poi l'altro integrale  $\mathcal{A} = u(x_1, x_2, \dots, x_n)$  della prima equazione, distinto dai precedenti, che sappiamo dalla teoria generale delle equazioni lineari del primo ordine che deve esistere, e preso inoltre l'altro integrale  $\mathcal{A} = v(x_1, x_2, \dots, x_n)$  della seconda, distinto dai precedenti come da  $u(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , che pure deve esistere, potremo fare un cambiamento di variabili, introducendo come nuove variabili le  $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \dots, \mathcal{A}_{n-2}, u$  e  $v$  mediante le formole

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = \mathcal{A}_1, \quad f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = \mathcal{A}_2, \quad \dots \quad f_{n-2}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \mathcal{A}_{n-2}, \\ u(x_1, x_2, \dots, x_n) = u, \quad v(x_1, x_2, \dots, x_n) = v, \end{aligned}$$

per le quali possiamo supporre che inversamente, almeno in certi campi, definiscano le  $x_1, x_2, \dots, x_n$  in funzione delle  $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \dots, \mathcal{A}_{n-2}, u$  e  $v$ ; e questo avverrà anche se  $n = 2$ , mancando allora soltanto le  $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \dots, \mathcal{A}_{n-2}$ .

Allora, siccome trasformando una funzione qualsiasi  $Z(x_1, x_2, \dots, x_n)$  nella sua corrispondente  $Z(\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \dots, \mathcal{A}_{n-2}, u, v)$ , avremo in generale

$$\frac{\partial Z}{\partial x_r} = \frac{\partial Z}{\partial \mathcal{A}_1} \frac{\partial \mathcal{A}_1}{\partial x_r} + \dots + \frac{\partial Z}{\partial \mathcal{A}_{n-2}} \frac{\partial \mathcal{A}_{n-2}}{\partial x_r} + \frac{\partial Z}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x_r} + \frac{\partial Z}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x_r},$$

si vede chiaro che le espressioni

$$a_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + \dots + a_n \frac{\partial z}{\partial x_n}, \quad k_1 \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + k_2 \frac{\partial \theta}{\partial x_2} + \dots + k_n \frac{\partial \theta}{\partial x_n},$$

si trasformeranno rispettivamente nelle altre

$$\begin{aligned} \left( a_1 \frac{\partial v}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial v}{\partial x_2} + \dots + a_n \frac{\partial v}{\partial x_n} \right) \frac{\partial z}{\partial v} = v \frac{\partial z}{\partial v}, \\ \left( k_1 \frac{\partial u}{\partial x_1} + k_2 \frac{\partial u}{\partial x_2} + \dots + k_n \frac{\partial u}{\partial x_n} \right) \frac{\partial \theta}{\partial u} = \mu \frac{\partial \theta}{\partial u}, \end{aligned}$$

essendo  $\mu$  e  $v$  quantità che come tutte le altre  $b, M, L, H$  che figurano nella (2) potranno intendersi ridotte ad essere funzioni di  $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \dots, \mathcal{A}_{n-2}, u$  e  $v$ ; quindi evidentemente la equazione (1) dopo ridotta alla forma (2) verrà a cambiarsi colle nuove variabili nell'altra

$$\mu \frac{\partial}{\partial u} \left( \frac{\partial z}{\partial v} + bz \right) + M \left( v \frac{\partial z}{\partial v} + bz \right) + Lz + H = 0$$

che eseguendo i calcoli si riduce subito alla forma tipica delle equazioni di Eulero-Laplace (1).

(1) È degno di nota che il processo di dimostrazione che qui abbiamo seguito si può applicare evidentemente anche alle equazioni (1) con più di due variabili per le quali, essendo ancora soddisfatte le condizioni (4) e le (31), non si richiede che siano soddisfatte anche le (19) o (35); e si può affermare in conseguenza che tutte queste equazioni (alla pari di quelle con due variabili per le quali non si hanno condizioni di sorta) con un opportuno cambiamento di variabili si possono ridurre alla forma

$$\frac{\partial^2 z}{\partial u \partial v} + \lambda_1 \frac{\partial z}{\partial u_1} + \lambda_2 \frac{\partial z}{\partial u_2} + \dots + \lambda_{n-2} \frac{\partial u_{n-2}}{\partial z} + \lambda_u \frac{\partial z}{\partial u} + \lambda_v \frac{\partial z}{\partial v} + \gamma z + \delta = 0,$$

essendo  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{n-2}, \lambda_u, \lambda_v, \gamma, \delta$  funzioni delle nuove variabili  $u_1, u_2, \dots, u_{n-2}, u, v$ .

31. Accertata così la possibilità di ridurre tutte le equazioni della classe (A) alla forma tipica di Eulero-Laplace colla introduzione degli  $n - 2$  integrali  $A_1, A_2, \dots, A_{n-2}$  comuni alle due equazioni (67) e dei due non comuni  $u$  e  $v$  come nuove variabili, volendolo, potrà farsi prima questa riduzione, e allora la integrazione della equazione data, quando prima o poi si giunga a un invariante nullo, si riporterà e quello della equazione ridotta che si farà con sole quadrature; e le funzioni arbitrarie che compariranno nell'integrale saranno funzioni una delle sole  $A_1, A_2, \dots, A_{n-2}, u$ , e l'altra delle sole  $A_1, A_2, \dots, A_{n-2}, v$ , per modo che riportandoci poi alle variabili primitive  $x_1, x_2, \dots, x_n$  le funzioni arbitrarie stesse oltre che dalle funzioni  $f_1(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ,  $f_2(x_1, x_2, \dots, x_n), \dots, f_{n-2}(x_1, x_2, \dots, x_n)$  dipenderanno l'una soltanto dalla  $u(x_1, x_2, \dots, x_n)$  e l'altra soltanto dalla  $v(x_1, x_2, \dots, x_n)$ . E di queste funzioni arbitrarie una figurerà sotto un integrale.

La ricerca però degli  $n - 2$  integrali comuni alle equazioni (67) dovrebbe farsi ordinariamente colla integrazione di un sistema di  $n - 2$  equazioni differenziali del primo ordine e sarebbe penosissima. Convien dunque, possibilmente, continuare a fare gli studi sulla equazione generale data (1), e coi processi generali, senza ricorrere alla riduzione alla forma tipica di Eulero-Laplace, e con ciò avremo anche il vantaggio di continuare a trattare contemporaneamente anche il caso delle equazioni (B) quando queste possono considerarsi.

Questo inteso, osserviamo che quando per una data equazione (1) i nostri processi di trasformazione risultino applicabili, e fino da principio o dopo alcune trasformazioni successive si giunga a trovare un invariante  $L$  nullo, allora, come già notammo, se la trasformazione che si applicherà sarà quella corrispondente al sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$  l'integrazione della equazione data (1) si ridurrà a quella di due equazioni del primo ordine

$$(68) \quad \begin{cases} k_1 \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + k_2 \frac{\partial \theta}{\partial x_2} + \dots + k_n \frac{\partial \theta}{\partial x_n} + M\theta + H = 0, \\ a_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + \dots + a_n \frac{\partial z}{\partial x_n} + bz = \theta, \end{cases}$$

per le quali, se l'invariante che risulterà zero non sarà quello che comparirà alla prima trasformazione, si deve intendere che le  $\theta, z, M, b, H$  saranno le funzioni che si saranno ulteriormente introdotte; e se la trasformazione applicata sarà quella corrispondente al sistema coniugato  $(a, k)$  delle  $k$  e  $a$ , queste equazioni verranno ad invertirsi nei coefficienti delle derivate.

Ora ammettendo che si debba occuparsi delle (68), osserviamo che quando si sieno trovati  $n - 1$  integrali distinti  $u_1, u_2, \dots, u_{n-1}$  della equazione

$$(69) \quad k_1 \frac{\partial A}{\partial x_1} + k_2 \frac{\partial A}{\partial x_2} + \dots + k_n \frac{\partial A}{\partial x_n} = 0,$$

introdotta un'altra funzione  $u(x_1, x_2, \dots, x_n)$  che non sia essa pure un integrale della

stessa equazione, e per la quale si potrà quindi prendere p. es.  $u = x_s$  se  $k_s$  non è zero, è evidente che posto per abbreviare

$$(70) \quad k_1 \frac{\partial u}{\partial x_1} + k_2 \frac{\partial u}{\partial x_2} + \dots + k_n \frac{\partial u}{\partial x_n} = \mu,$$

$\mu$  sarà diverso da zero; e facendo quindi un cambiamento di variabili nella prima delle equazioni (68) coll'introdurre come nuove variabili le  $u_1, u_2, \dots, u_{n-1}, u$  per mezzo delle formole

$$(71) \quad u_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = u_1, \quad u_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = u_2, \dots, u_{n-1}(x_1, x_2, \dots, x_n) = u_{n-1}, \\ u(x_1, x_2, \dots, x_n) = u,$$

basterà osservare che in generale si avrà

$$\frac{\partial Z}{\partial x_1} = \frac{\partial Z}{\partial u_1} \frac{\partial u_1}{\partial x_n} + \frac{\partial Z}{\partial u_2} \frac{\partial u_2}{\partial x_n} + \dots + \frac{\partial Z}{\partial u_{n-1}} \frac{\partial u_{n-1}}{\partial x_r} + \frac{\partial Z}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x_r},$$

per vedere subito che la prima delle dette equazioni (68) si ridurrà alla forma

$$\mu \frac{\partial \theta}{\partial u} + M\theta = -H,$$

e ci darà quindi con sole quadrature

$$(72) \quad \theta = -e^{-\int \frac{M}{\mu} du} \left\{ \int \frac{H}{\mu} e^{\int \frac{M}{\mu} du} du + \varphi(u_1, u_2, \dots, u_{n-1}) \right\},$$

essendo  $\varphi$  il simbolo di una funzione arbitraria, e intendendo ora che  $\mu, M$  e  $H$  siano tutte espresse per  $u_1, u_2, \dots, u_{n-1}, u$  per mezzo delle (71).

Similmente quando siano trovati  $n-1$  integrali distinti  $v_1, v_2, \dots, v_{n-1}$  della equazione

$$(73) \quad a_1 \frac{\partial A}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial A}{\partial x_2} + \dots + a_n \frac{\partial A}{\partial x_n} = 0,$$

introdotta un'altra funzione  $v(x_1, x_2, \dots, x_n)$  che non sia però anch'essa un integrale della stessa equazione, e che potrà quindi essere p. es.  $v = x_r$  se  $a_r$  non sarà zero, e posto per abbreviare

$$(74) \quad a_1 \frac{\partial v}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial v}{\partial x_2} + \dots + a_n \frac{\partial v}{\partial x_n} = v,$$

$r$  sarà diverso da zero; e facendo quindi un cambiamento di variabili nella seconda delle (68) coll'introdurre le altre  $v_1, v_2, \dots, v_{n-1}, v$  per mezzo delle formole

$$(75) \quad v_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = v_1, \quad v_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = v_2, \dots, v_{n-1}(x_1, x_2, \dots, x_n) = v_{n-1}, \\ v(x_1, x_2, \dots, x_n) = v,$$



la equazione stessa si ridurrà all'altra

$$v \frac{\partial z}{\partial v} + bz = \theta,$$

e darà quindi con sole quadrature

$$(76) \quad z = e^{-\int \frac{b}{v} dv} \left\{ \int \theta e^{\int \frac{b}{v} dv} dv + \psi(v_1, v_2, \dots, v_{n-1}) \right\},$$

essendo  $\psi$  un'altra funzione arbitraria, e intendendo ora che  $b$  e  $v$  come  $\theta$  vengano espresse per le  $v_1, v_2, \dots, v_{n-1}, v$  col cambiamento di variabili fatto ultimamente per mezzo delle (75).

E così se, supponendo che la equazione data (1) non sia del tipo parabolico, per  $n - 2$  degli integrali  $u_1, u_2, \dots, u_{n-2}, u_{n-1}$  delle (69) e per  $n - 2$  di quelli  $v_1, v_2, \dots, v_{n-2}, v_{n-1}$  della (73) saranno presi appunto quelli comuni a queste equazioni, e per  $u(x_1, x_2, \dots, x_n)$  sarà scelto l'integrale rimanente della seconda, e per  $v(x_1, x_2, \dots, x_n)$  quello rimanente della prima, allora ricadremo nelle considerazioni del paragrafo precedente, e i due cambiamenti di variabili che abbiamo fatti sulle (69) e (73) si ridurranno a uno solo, e i calcoli verranno quindi a semplicizzarsi; ma poichè, come abbiamo detto, la ricerca degli integrali comuni alle equazioni (69) e (73) sarà spesso difficile e penosa, gioverà ordinariamente il farne a meno col processo indicato con due cambiamenti successivi di variabili indipendenti, integrando separatamente le dette equazioni (66) e (73).

32. La determinazione degli integrali di queste equazioni (69) e (73) si farà coi processi generali ordinari, riducendola cioè per la prima alla integrazione del sistema di equazioni differenziali ordinarie

$$(77) \quad \frac{dx_1}{k_1} = \frac{dx_2}{k_2} = \dots = \frac{dx_n}{k_n},$$

e per la seconda a quella dell'altro sistema

$$(78) \quad \frac{dx_1}{a_1} = \frac{dx_2}{a_2} = \dots = \frac{dx_n}{a_n},$$

e noi avendo riguardo al significato delle  $k$  e  $a$  e alle particolarità che troviamo per esse nei §§ 3 e seg. faremo ora le osservazioni seguenti, che si applicano anche a classi generali di equazioni lineari a derivate parziali.

Osserviamo cioè che senza potere essere tutte zero, alcune però delle  $k_r$  e alcune delle  $a_r$  potranno esserlo, senza però che possano esserlo insieme due dello stesso indice  $k_r$  e  $a_r$  a meno che l'equazione data non sia del tipo parabolico, o a meno che essa non contenga nessuna derivata rispetto a  $x_r$ , il qual caso però è da escludersi perchè allora la equazione sarebbe da considerarsi come una equazione con una variabile di meno; e se delle quantità  $k_r$  le  $k_{\alpha_1}, k_{\alpha_2}, \dots, k_{\alpha_r}$  saranno zero, le variabili

$$(79) \quad x_{\alpha_1}, x_{\alpha_2}, \dots, x_{\alpha_r}$$

corrisponderanno a altrettanti integrali distinti della (69), e uguagliati a costanti  $c_{\alpha_1}, c_{\alpha_2}, \dots, c_{\alpha_r}$  daranno altrettanti integrali delle (77).

E similmente se delle  $a_r$  le  $a_{\beta_1}, a_{\beta_2}, \dots a_{\beta_s}$  saranno zero, le variabili

$$(80) \quad x_{\beta_1}, x_{\beta_2}, \dots x_{\beta_s}$$

saranno altrettanti integrali distinti della (73) e uguagliati a costanti arbitrarie  $c'_{\beta_1}, c'_{\beta_2}, \dots c'_{\beta_s}$  daranno altrettanti integrali delle (78), e, per quanto abbiamo detto, a meno che l'equazione data (1) non sia del tipo parabolico, queste variabili (80) saranno tutte diverse dalle precedenti (79).

Se poi  $k_p, k_q, k_r, k_s, \dots$  saranno quelle diverse da zero fra le  $k_1, k_2, \dots k_n$ , allora è da osservare che, siccome fra le (77) avremo la equazione  $\frac{k_q}{k_p} dx_p - dx_q = 0$ , se avverrà che  $\frac{k_q}{k_p}$  sia costante, o tutt'al più dipenda soltanto dalle variabili (79) e dalle  $x_p$  e  $x_q$ , l'integrazione di questa equazione si ridurrà alla ricerca del fattore integrante della espressione differenziale a due variabili  $\frac{k_q}{k_p} dx_p - dx_q$  del primo membro; e trovato questo fattore integrante  $\gamma_{p,q}$  se  $u_{p,q}(x_p, x_q, x_{\alpha_1}, x_{\alpha_2}, \dots x_{\alpha_r})$  sarà la funzione di cui  $\gamma_{p,q} \left( \frac{k_q}{k_p} dx_p - dx_q \right)$  sarà il differenziale relativo alle variabili  $x_p$  e  $x_q$ , l'equazione  $u_{p,q} = c_{p,q}$  con  $c_{p,q}$  costante arbitraria darà un altro integrale delle equazioni stesse (77), e  $u_{p,q}$  sarà un altro integrale della (69).

E se avverrà anche che  $\frac{k_r}{k_p}$  dipenda soltanto dalle solite variabili (79) e dalle  $x_p, x_q$  e  $x_r$ , osservando che fra le (77) vi è l'equazione  $\frac{k_r}{k_p} dx_p - dx_r = 0$ , e eliminando la  $x_q$  da  $\frac{k_r}{k_p}$  per mezzo dell'integrale trovate  $u_{p,q} = c_{p,q}$ , con che la stessa  $\frac{k_r}{k_p}$  si ridurrà a una funzione  $\left( \frac{k_r}{k_p} \right)$  che dipenderà solo dalle variabili (79) e da  $x_p$  e  $x_r$ , si vede che la integrazione della equazione precedente si ridurrà alla ricerca di un fattore integrante della espressione  $\left( \frac{k_r}{k_p} \right) dx_p - dx_r$ , e si troverà così al modo stesso un altro integrale  $u_{p,r} = c_{p,r}$  delle (77), e  $u_{p,r}$ , dopo averci posto per  $c_{p,q}$  la funzione  $u_{p,q}$ , darà un altro integrale della (69); e così successivamente se  $\frac{k_s}{k_p}$  dipenderà solo dalle (79) e dalle variabili  $x_p, x_q, x_r, x_s$ , eliminandovi le  $x_q$  e  $x_r$  per mezzo dei due integrali già trovati  $u_{p,q} = c_{p,q}$ ,  $u_{p,r} = c_{p,r}$ , si ridurrà a una funzione  $\left( \frac{k_s}{k_p} \right)$  che dipenderà solo dalle variabili (79) e da  $x_p$  e  $x_s$ , e allora colla ricerca di un fattore integrante della espressione differenziale  $\left( \frac{k_s}{k_p} \right) dx_p - dx_s$  si giungerà a un altro integrale  $u_{p,s} = c_{p,s}$  delle (77) e così pure della (69); e così continuando potremo giungere a trovare vari integrali delle (77) stesse e quindi della (69), e talvolta anche tutti, colla ricerca dei fattori integranti delle espressioni differenziali a due variabili

$$\frac{k_q}{k_p} dx_p - dx_q, \left( \frac{k_r}{k_p} \right) dx_p - dx_r, \left( \frac{k_s}{k_p} \right) dx_p - dx_s, \dots$$

nelle quali le variabili (79) saranno considerate come costanti, e ciò nel caso che i rapporti  $\frac{k_q}{k_p}, \frac{k_r}{k_p}, \frac{k_s}{k_p}, \dots$  relativi alle quantità  $k_p, k_q, k_r, k_s, \dots$  diverse da zero, oltre che dalle variabili (79) non dipendano rispettivamente che dalle  $x_p$  e  $x_q$ , dalle  $x_p, x_q$  e  $x_r$ , dalle  $x_p, x_q, x_r$  e  $x_s, \dots$

Similmente se le  $a_i, a_h, a_k, a_l, \dots$  saranno quelle diverse da zero fra le  $a_1, a_2, \dots, a_n$ , e se i rapporti  $\frac{a_h}{a_i}, \frac{a_k}{a_i}, \frac{a_l}{a_i}, \dots$  oltre che dalle variabili (80) dipenderanno rispettivamente soltanto dalle  $x_i$  e  $x_h$ , dalle  $x_i, x_h$  e  $x_k$ , dalle  $x_i, x_h, x_k$  e  $x_l, \dots$  potremo giungere a trovare vari integrali  $v_{i,h} = c'_{i,h}, v_{i,k} = c'_{i,k}, v_{i,l} = c'_{i,l}, \dots$  delle (78) e quindi anche della (73), e talvolta anche tutti, colla ricerca dei fattori integranti delle espressioni differenziali  $\frac{a_h}{a_i} dx_i - dx_h, \left(\frac{a_k}{a_i}\right) dx_i - dx_k, \left(\frac{a_l}{a_i}\right) dx_i - dx_l, \dots$  dove  $\left(\frac{a_h}{a_i}\right), \left(\frac{a_l}{a_i}\right) \dots$  indicano ciò che divengono le  $\frac{a_h}{a_i}, \frac{a_l}{a_i}, \dots$  quando vi si eliminano rispettivamente le variabili  $x_h, x_k$  e  $x_l, \dots$  per mezzo degli integrali trovati precedentemente.

Si può inoltre osservare che anche gli integrali  $x_{a_1} = c_{a_1}, x_{a_2} = c_{a_2}, \dots, x_{a_r} = c_{a_r}$  delle (77) corrispondenti alle  $k_{a_1}, k_{a_2}, \dots, k_{a_r}$  che sono zero, e così quelli  $x_{\beta_1} = c'_{\beta_1}, x_{\beta_2} = c'_{\beta_2}, \dots, x_{\beta_s} = c'_{\beta_s}$  delle (78) corrispondenti alle  $a_{\beta_1}, a_{\beta_2}, \dots, a_{\beta_s}$  che sono zero possono riguardarsi come integrali delle equazioni differenziali corrispondenti  $\frac{k_{a_1}}{k_p} dx_p - dx_{a_1} = 0, \frac{k_{a_2}}{k_p} dx_p - dx_{a_2} = 0, \dots$  e  $\frac{a_{\beta_1}}{a_i} dx_i - dx_{\beta_1} = 0, \frac{a_{\beta_2}}{a_i} dx_i - dx_{\beta_2} = 0,$

$\dots$  i fattori integranti in questi casi riducendosi all'unità; quindi tenuto conto dei risultati del paragrafo precedente, e fermandoci dapprima al caso in cui, per esservi nella (1) almeno uno dei coefficienti  $A_{rr}$  diverso da zero che prenderemo per  $A_{11}$ , si potranno prendere  $k_1$  e  $a_1$  per  $k_p$  e  $a_i$ , si può ora affermare che quando

a) la equazione data (1) sia delle classi (A) o (B) e fino dal principio, o almeno dopo alcune delle nostre trasformazioni successive si giunga a trovare un invariante nullo, e al tempo stesso i coefficienti  $A_{r,s}$  delle derivate seconde nella equazione stessa siano tali che

b) con un conveniente ordinamento delle quantità  $k_q, k_r, k_s, \dots$  che insieme a  $k_1$  sono quelle diverse da zero delle  $k_1, k_2, \dots, k_n$ , i rapporti  $\frac{k_q}{k_1}, \frac{k_r}{k_1}, \frac{k_s}{k_1}, \dots$  oltre che dalle variabili  $x_{a_1}, x_{a_2}, \dots, x_{a_r}$  che corrispondono alle  $k_{a_1}, k_{a_2}, \dots, k_{a_r}$  che sono zero dipendono rispettivamente soltanto dalle  $x_1$  e  $x_q$ , dalle  $x_1, x_q$  e  $x_r$ , dalle  $x_1, x_q, x_r$ , e  $x_s, \dots$  e similmente:

c) con un conveniente ordinamento delle quantità  $a_h, a_k, a_l, \dots$  (che insieme a  $a_1$  sono quelle diverse da zero delle  $a_1, a_2, \dots, a_n$ ), i rapporti  $\frac{a_h}{a_1}, \frac{a_k}{a_1}, \frac{a_l}{a_1}, \dots$  oltre che dalle variabili  $x_{\beta_1}, x_{\beta_2}, \dots, x_{\beta_s}$  che sono nulle dipendano rispettivamente soltanto dalle  $x_1$  e  $x_h$ , dalle  $x_1, x_h$  e  $x_k$ , dalle  $x_1, x_h, x_k$  e  $x_l, \dots$ , allora la determinazione degli integrali delle (69) e (73) che secondo quanto si disse nel paragrafo precedente conducono all'integrazione della equazione data (1) per mezzo di quadra-

ture si ridurrà alla ricerca dei fattori integranti delle varie espressioni differenziali  $\lambda_r dx_1 - dx_r$ ,  $\lambda'_r dx_1 - dx_r$  essendo le  $\lambda_r$  e  $\lambda'_r$  le radici della equazione

$$A_{1r} \lambda^2 - 2A_{1r} \lambda + A_{rr} = 0,$$

pei varî valori  $2, 3, \dots, n$  di  $r$ , e intendendo che queste radici con successive eliminazioni fatte nell'ordine e nel modo sopra indicato siano ridotte a dipendere dalle sole variabili  $x_1$  e  $x_r$  e dalle (79) o dalle (80) secondochè le radici  $\lambda_r$  e  $\lambda'_r$  corrisponderanno alle  $k_r$  o alle  $a_r$ .

E siccome le indicate espressioni differenziali  $\lambda_r dx_1 - dx_r$ ,  $\lambda'_r dx_1 - dx_r$ , all'infuori del fattore  $A_{11}$  sono evidentemente quelle nelle quali si scompone il trinomio  $A_{11} dx_1^2 - 2A_{1r} dx_1 dx_r + A_{rr} dx_r^2$  che, quando si considerano separatamente le varie coppie di variabili  $(x_1, x_r)$ , uguagliato a zero ci dà la equazione delle caratteristiche corrispondenti a queste variabili  $x_1$  e  $x_r$ , si può anche dire evidentemente che sotto le indicate condizioni *a*), *b*), *c*) la integrazione della equazione (1) nella quale  $A_{11}$  non è zero si riduce sempre a dipendere, oltre che da alcune quadrature, dalla ricerca dei fattori integranti delle espressioni differenziali binomie (reali o complesse) nelle quali si scompongono i primi membri delle equazioni delle caratteristiche relative alle varie coppie di variabili  $(x_1, x_r)$ , o a trovare gli integrali di queste caratteristiche sempre, bene inteso, dopo fatte le successive eliminazioni sopra indicate.

33. In particolare dunque se i rapporti  $\frac{A_{1r}}{A_{11}}$  e  $\frac{A_{rr}}{A_{11}}$  per ogni valore di  $r$  (1) dipenderanno soltanto dalle variabili  $x_1$  e  $x_r$ , le condizioni *b*) e *c*) verranno soddisfatte senz'altro, e allora non occorreranno neppure le successive eliminazioni delle quali abbiamo sempre parlato; e più particolarmente ancora se i coefficienti  $A_{rr}$  saranno tutti costanti, con che la equazione data non potrà essere che della classe (A), allora le  $\lambda_r$  e  $\lambda'_r$  saranno pure costanti, e oltre ad essere soddisfatte senz'altro le condizioni *b*) e *c*), le espressioni  $\lambda_r dx_1 - dx_r$ ,  $\lambda'_r dx_1 - dx_r$  saranno già differenziali esatti, e i loro integrali saranno  $\lambda_r x_1 - x_r$  e  $\lambda'_r x_1 - x_r$ .

In questo caso dunque, quello cioè dei coefficienti  $A_{rr}$  tutti costanti, le equazioni (1) della classe (A) saranno tutte integrabili con sole quadrature.

Si deve poi osservare in generale che, quando nella equazione (1) vi siano varî dei termini  $\frac{\partial^2 s}{\partial x_1^2}$ ,  $\frac{\partial^2 s}{\partial x_2^2}$ , ...,  $\frac{\partial^2 s}{\partial x_n^2}$ , si potrà scegliere come termine di partenza per fare figurare il suo coefficiente come figurava l' $A_{11}$  uno qualsiasi di quelli (quando ve ne siano) pei quali le indicate condizioni *b*) e *c*) risultino soddisfatte; e fra questi si potrà scegliere quello pel quale la ricerca degli indicati fattori integranti riesce più semplice.

(1) Notiamo che dovendo essere sempre soddisfatta la condizione (9), l'essere per ogni valore di  $r$  i rapporti  $\frac{A_{1r}}{A_{11}}$  e  $\frac{A_{rr}}{A_{11}}$  funzioni soltanto di  $x_1$  e  $x_r$  porta di necessità che il rapporto  $\frac{A_{rs}}{A_{r1}}$  sia della forma  $\varphi(x_1, x_r) \psi(x_1, x_s) + \varphi_1(x_1, x_1) \psi_1(x_1, x_s)$ ; e in particolare l'essere costanti  $A_{1,1}, A_{1,2}, \dots, A_{1,n}$ , e  $A_{1,2}, A_{1,3}, \dots, A_{1,n}$  porta che siano costanti anche tutti gli altri coefficienti  $A_{rs}$  delle derivate seconde nella (1)



dove le  $M_1, M_2, \dots M_i, b_1, b_2, \dots b_i, L_1, L_2, \dots L_i, H, H_1, H_2, \dots H_{i-1}$  indicano le quantità  $M, b, L$  e  $H$  che successivamente s'introducono, e nelle quali s'intende che siano fatti gli indicati cambiamenti di variabili colle  $u_1, u_2, \dots u_{n-1}, u$  per le  $\mu, M, L$  e  $H$  e colle  $v_1, v_2, \dots v_{n-1}, v$  per le  $\nu$  e  $b$ .

Ricordando ora che i valori delle  $M$  e  $b$  possono calcolarsi successivamente per mezzo delle (34), se introdurremo nelle  $b$  le nuove variabili  $v_1, v_2, \dots v_{n-1}, v$  e porremo per abbreviare

$$\frac{a_2(K_1 - A_1) - a_1(K_2 - A_2)}{A} = \alpha, \quad \frac{k_2(K_1 - A_1) - k_1(K_2 - A_2)}{A} = \beta,$$

avremo le formole seguenti

$$(82) \left\{ \begin{array}{l} b_2 = b_1 - \nu \frac{\partial \log L_1}{\partial \nu} + \alpha, \quad b_3 = b_2 - \nu \frac{\partial \log L_2}{\partial \nu} + \alpha, \quad b_4 = b_3 - \nu \frac{\partial \log L_3}{\partial \nu} + \alpha, \dots \\ M_2 = M_1 - \beta, \quad M_3 = M_2 - \beta, \quad M_4 = M_3 - \beta, \dots \end{array} \right.$$

e ora con queste sarà facile dedurne altre dalle (81) che concordano con quelle che si hanno per le equazioni tipiche di Eulero-Laplace tanto pel caso che i cambiamenti di variabili che si fanno siano quelli del § 30 che conducono a quest'ultime equazioni, quanto che siano quelli più generali dei quali ora trattiamo.

Considerando perciò la prima equazione del sistema  $i^\circ$  delle (81), moltiplichiamola per una quantità  $\lambda_i$  definita dalla formola

$$\lambda_i \mu = e^{\int \frac{M_i}{\mu} du} = e^{\int \frac{M_1}{\mu} u^{-(i-1)} \int \frac{\beta}{\mu} du},$$

che dà  $\lambda_i = \frac{\beta'}{\mu} \lambda_{i+1}$ , quando si ponga per abbreviare  $\beta' = \mu e^{\int \frac{\beta}{\mu} du}$ .

Allora la stessa della equazione (81) ci darà l'altra

$$\lambda_i \theta_{i-1} = - \frac{1}{L_i} \frac{\partial}{\partial u} (\lambda_i \mu \theta_i) - \frac{\lambda_i}{L_i} H_{i-1} = - \frac{1}{L_i} \frac{\partial}{\partial u} (\beta' \lambda_{i+1} \theta_i) - \frac{\lambda_i}{L_i} H_{i-1};$$

e ora facendo  $i = 1, 2, 3 \dots$  e calcolando con questa successivamente  $\lambda_1 x, \lambda_2 \theta_1, \lambda_3 \theta_2 \dots$  e sostituendo coll'avere riguardo ai valori di  $\lambda_1$  e  $\lambda_i$ , si giungerà subito alla formola

$$(83) \quad x = (-1)^i \frac{\mu e^{-\int \frac{M_1}{\mu} du}}{L_1} \frac{\partial}{\partial u} \frac{\beta'}{L_2} \frac{\partial}{\partial u} \frac{\beta'}{L_3} \frac{\partial}{\partial u} \dots \frac{\beta'}{L_i} \frac{\partial}{\partial u} \left[ \left( \frac{\mu}{\beta'} \right)^{i-1} e^{\int \frac{M_1}{\mu} du} \theta_i \right] + \bar{H},$$

nella quale  $\beta' = \mu e^{\int \frac{\beta}{\mu} du}$ , e  $\bar{H}$  è una quantità la cui espressione si trova subito con sostituzioni successive per mezzo delle  $H, H_1, H_2, \dots H_{i-1}$  e delle loro derivate rispetto ad  $u$  e che è zero quando  $H$  è zero nella equazione (1); e questa formola esprime per mezzo di semplici derivazioni la funzione  $x$  per le funzioni successive  $\theta_i$ , e ci darà quindi  $x$  quando si arrivi a conoscere  $\theta_i$ , come avverrà p. es. quando trovando alla  $(i+1)^\circ$  trasformazione  $L_{i+1} = 0$  si determinino  $\theta_{i+1}$  e  $\theta_i$  col mezzo delle due equazioni del sistema  $(i+1)^\circ$  delle (81) coi processi del § 31.

Similmente quando si moltiplichi la seconda equazione del sistema  $i^\circ$  delle (81) per una quantità  $\chi_i$  definita dalla formola  $\chi_i v = e^{\int \frac{b_i}{v} dv}$ , e per la quale a causa delle (82) avremo anche  $\chi_i = \frac{\alpha'}{v} \frac{\chi_{i-1}}{L_{i-1}}$  quando si ponga per abbreviare  $\alpha' = v e^{\int \frac{\alpha}{v} dv}$ , si troverà subito che la stessa delle equazioni (81) dà luogo all'altra

$$\chi_i \theta_i = \frac{\partial}{\partial v} (\chi_i v \theta_{i-1}) = \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\alpha'}{L_{i-1}} \chi_{i-1} \theta_{i-1} \right),$$

e questa, col cambiarvi  $i$  in  $i-1$ ,  $i-2$ ,  $i-3$ , ...  $2, 1$ , e sostituire successivamente, conduce subito alla seguente

$$\chi_i \theta_i = \frac{\partial}{\partial v} \frac{\alpha'}{L_{i-1}} \frac{\partial}{\partial v} \frac{\alpha'}{L_{i-2}} \frac{\partial}{\partial v} \dots \frac{\alpha'}{L_1} \frac{\partial}{\partial v} (\chi_1 v s),$$

ovvero, per essere a causa delle precedenti

$$(84) \quad \begin{aligned} \chi_1 &= \frac{1}{v} e^{\int \frac{b_1}{v} dv}, \quad \chi_i = \frac{\chi_1}{L_1 L_2 \dots L_{i-1}} \left( \frac{\alpha'}{v} \right)^{i-1}, \\ \theta_i &= \frac{L_1 L_2 \dots L_{i-1} v^i}{\alpha'^{i-1}} e^{-\int \frac{b_1}{v} dv} \frac{\partial}{\partial v} \frac{\alpha'}{L_{i-1}} \frac{\partial}{\partial v} \frac{\alpha'}{L_{i-2}} \frac{\partial}{\partial v} \dots \frac{\alpha'}{L_1} \frac{\partial}{\partial v} \left( s e^{\int \frac{b_1}{v} dv} \right), \end{aligned}$$

nella quale  $\alpha' = v e^{\int \frac{\alpha}{v} dv}$ ; e questa inversamente della precedente esprime una qualunque delle  $\theta_i$  per l'integrale iniziale  $s$  quando  $L_1, L_2, \dots, L_{i-1}$  sono tutte diverse da zero.

Si deve però ricordare esplicitamente che mentre nella (83) le  $s, \theta_i$  e le altre quantità che vi figurano si intendono tutte espresse per le variabili  $u_1, u_2, \dots, u_{n-1}, u$ , nella (84) invece le  $\theta_i, s$ , e le altre quantità che si figurano s'intendono espresse per le  $v_1, v_2, \dots, v_{n-1}, v$ .

36. Ed è il caso altresì di notare esplicitamente che, siccome delle quantità  $k_1, k_2, \dots, k_n$ , e così delle  $a_1, a_2, \dots, a_n$  ve ne dovrà essere sempre almeno una diversa da zero, se si suppone p. es. che le  $k_\sigma$  e  $a_\tau$  non siano zero, per la funzione  $u$  potremo prendere  $x_\sigma$ , e per la  $v$  potremo prendere  $x_\tau$ , e allora nelle formole precedenti sarà evidentemente  $\mu = k_\sigma, v = a_\tau$ .

E se inoltre saremo nel caso in cui i coefficienti  $A_{rs}$  sono tutti costanti, allora le  $k$  e  $a$  saranno pure costanti, le  $K$  e  $A$  saranno zero, e avremo anche più semplicemente  $\alpha = \beta = 0, \alpha' = v = a_\tau, \beta' = \mu = k_\sigma$ , per modo che le formole (83) e (84) si ridurranno alle altre

$$(85) \quad \begin{cases} s = (-1)^i k_\sigma^i \frac{e^{-\frac{1}{k_\sigma} \int u dx_\sigma}}{L_1} \frac{\partial}{\partial x_\sigma} \frac{1}{L_2} \frac{\partial}{\partial x_\sigma} \frac{1}{L_3}, \dots \frac{1}{L_1} \frac{\partial}{\partial x_\sigma} \left( e^{\frac{1}{k_\sigma} \int u dx_\sigma} \theta_1 \right) + \bar{H}, \\ \theta_i = L_1 L_2 \dots L_{i-1} a_\tau^i e^{-\frac{1}{a_\tau} \int b_1 dx_\tau} \frac{\partial}{\partial x_\tau} \frac{1}{L_{i-1}} \frac{\partial}{\partial x_\tau} \frac{1}{L_{i-2}} \dots \frac{1}{L_1} \frac{\partial}{\partial x_\tau} \left( s e^{\frac{1}{a_\tau} \int b_1 dx_\tau} \right), \end{cases}$$

nelle quali si è scritto  $M$  invece di  $M_1$  perchè quando i coefficienti  $A_{rs}$  sono tutti costanti le  $M_1, M_2, \dots$  sono sempre uguali alla prima (§ 28) che allora può essere





$k_s = X_s$ ,  $a_s = \bar{X}_s$ , con  $M = \Theta$ ,  $b = \bar{Z}$ , di modo che la equazione stessa se  $n > 2$  sarà per lo meno della classe (B), e verrà ad essere della classe (A) quando sia  $n=2$ , o quando posto  $\bar{K}_s = \sum \bar{X}_r \frac{\partial \bar{X}_s}{\partial x_r}$  siano soddisfatte anche tutte le equazioni

$$(87) \quad \begin{vmatrix} X_1 & \bar{X}_1 & \bar{K}_1 - \bar{A}_1 \\ X_2 & \bar{X}_2 & \bar{K}_2 - \bar{A}_2 \\ X_s & \bar{X}_s & \bar{K}_s - \bar{A}_s \end{vmatrix} = 0$$

che corrispondono alle (31).

La stessa equazione poi sarà integrabile per mezzo delle equazioni date (86) quando nel caso che essa risulti della classe (A) N sia preso in modo che il primo o uno dei successivi invarianti L risulti uguale a zero; e lo stesso avverrà anche quando, essendo  $n > 2$ , la equazione risulti della classe (B) per non essere soddisfatte le (87), e N sia preso in modo che L risulti zero alla prima trasformazione, cioè sia preso  $N = \bar{Z}\Theta + \sum X_r \frac{\partial \bar{Z}}{\partial x_r}$ .

In particolare se le  $X$  e  $\bar{X}$  nelle (86) saranno tutte costanti, e quelle collo stesso indice non avranno tutte lo stesso rapporto e non saranno zero insieme, la equazione (1) che abbiamo costruita risulterà della classe (A), perchè le  $\bar{A}_s$  e  $\bar{K}_s$  verranno tutte zero, e per valori convenienti di N sarà subito integrabile con sole quadrature.

E se saranno costanti le due  $X_1$  e  $X_2$  e tutte le  $\bar{X}$  senza che sia  $X_1 \bar{X}_2 - X_2 \bar{X}_1 = 0$ , e al tempo stesso le  $X_3 \dots X_n$  saranno funzioni convenienti di  $x_1, x_2, \dots x_n$  per le quali le  $\bar{K}_3, \dots \bar{K}_r$  non risultino tutte zero, la equazione che abbiamo costruita risulterà della classe (B), e per  $N = \bar{Z}\Theta + \sum X_r \frac{\partial \bar{Z}}{\partial x_r}$  sarà sempre integrabile per mezzo delle (86).

38. Per dare qualche applicazione di questi studi, ci fermeremo a considerare in modo speciale i casi di due e di tre variabili indipendenti, incominciando da quello di due variabili.

Questo caso è quello della equazione

$$(88) \quad A_{11} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2} + 2A_{12} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2} + A_{22} \frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2} + G_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + G_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + Nz + H = 0,$$

che comprende tanto le equazioni di Eulero-Laplace, quanto quelle di Legendre che possono ora trattarsi insieme completamente, senza distinguere le une dalle altre.

Anzi possiamo dire di averle già trattate, giacchè per l'applicazione dei nostri processi nel caso di due sole variabili, non avendosi altre equazioni da soddisfare che le (4), non si hanno fra i coefficienti condizioni di sorta, e le trasformazioni sono tutte sempre possibili.

Le formole quindi pei vari valori delle  $b, M, L$  relative alla prima trasformazione e alle successive si ottengono subito da quelle generali che abbiamo date po-

nendovi per le  $A_{r,s}$ ,  $G_s$  e  $N$  i valori che figurano nella equazione data; e con queste potremo formare la serie di equazioni (E) del § 26; e quando questa serie di equazioni si arresti almeno in un senso, cioè quando si giunga a una equazione  $E_i$  o  $E_{-i}$  per la quale l'invariante corrispondente  $L_i$  o  $L_{-i}$  sia zero, la integrazione della nostra equazione (88) si effettuerà con sole quadrature dopo di avere trovato gli integrali particolari di due equazioni lineari del primo ordine a due variabili.

E fermandosi in particolare sul caso in cui i coefficienti  $A_{11}$ ,  $A_{12}$  e  $A_{22}$  sono costanti, sempre nel supposto che l'equazione non sia del tipo parabolico, e osservando che si ha sempre  $\mathcal{A} = k_1 a_2 - k_2 a_1 = 2\varepsilon \sqrt{A_{11}^2 - A_{11} A_{22}}$ , con  $\varepsilon = 0$ , o  $\varepsilon = -1$  secondochè si vorrà fare una trasformazione o quella coniugata, per quanto si disse al § 28 si troverà subito

$$L_1 = I_1 + I, \quad L_{-1} = I_1 - I,$$

essendo  $I$  e  $I_1$  i due invarianti

$$I = \frac{1}{2\varepsilon \sqrt{A_{11}^2 - A_{11} A_{22}}} \left\{ A_{11} \frac{\partial G_2}{\partial x_1} - A_{12} \left( \frac{\partial G_1}{\partial x_1} - \frac{\partial G_2}{\partial x_2} \right) - A_{22} \frac{\partial G_1}{\partial x_2} \right\},$$

$$I_1 = N + \frac{A_{11} G_2^2 - 2A_{12} G_1 G_2 + A_{22} G_1^2}{4(A_{11}^2 - A_{11} A_{22})} - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial G_1}{\partial x_1} + \frac{\partial G_2}{\partial x_2} \right);$$

e. come si disse anche più in generale allo stesso § 28, onde i due invarianti  $L_1$  e  $L_{-1}$  siano uguali bisognerà che l'invariante  $I$  sia zero, e questa condizione quando la equazione sia di tipo ellittico e a coefficienti reali sarà anche quella che si richiederà perchè gli invarianti siano reali, talchè in questi casi si avrà sempre  $L_1 = L_{-1} = I_1$ ; mentre onde i due invarianti  $L_1$  e  $L_{-1}$  siano zero insieme bisognerà che lo siano ad un tempo  $I$  e  $I_1$ .

Osservando poi che anche la equazione più semplice a coefficienti costanti

$$A_{11} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2} + 2A_{12} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2} + A_{22} \frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2} = 0,$$

ha i due invarianti nulli, si vede che tutte le equazioni (88) a coefficienti costanti per le quali  $I$  e  $I_1$  risultano zero insieme e  $H$  pure è zero, col cambiarvi  $z$  in  $\lambda z$  per un valore conveniente di  $\lambda$  si riducono a quest'ultima, l'integrazione della quale dipende da quella delle due equazioni del primo ordine

$$k_1 \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + k_2 \frac{\partial \theta}{\partial x_2} = 0, \quad a_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} = \theta,$$

per modo che il suo integrale è

$$z = \varphi(a_1 x_2 - a_2 x_1) + \psi(k_1 x_2 - k_2 x_1),$$

essendo  $\varphi$  e  $\psi$  i simboli di due funzioni arbitrarie; talchè in particolare prendendo  $\varphi(t) = \log(t - t_1)$ ,  $\psi(t) = \log(t - t_2)$  con  $t_1$  e  $t_2$  costanti, si troverà l'integrale particolare

$$z = \log \{ A_{22}(x_1 - \xi_1)^2 - 2A_{12}(x_1 - \xi_1)(x_2 - \xi_2) + A_{11}(x_2 - \xi_2)^2 \},$$

con  $\xi_1$  e  $\xi_2$  costanti arbitrarie, che nel caso di  $A_{11} = A_{22} = 1$ ,  $A_{12} = 0$  si riduce a quello notissimo  $z = \log \{ (x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 \}$ .

Se poi i valori di  $L_1$  e  $L_{-1}$  non risulteranno zero nè l'uno nè l'altro, converrà passare alla seconda trasformazione, e si avranno allora le particolarità che indicammo in generale alla fine del § 28, e che non è ora il caso di ripetere.

39. Passiamo ora a trattare il caso delle equazioni a tre variabili indipendenti

$$(89) \quad A_{11} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2} + A_{22} \frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2} + A_{33} \frac{\partial^2 z}{\partial x_3^2} + 2A_{12} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2} + 2A_{13} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_3} + 2A_{23} \frac{\partial^2 z}{\partial x_2 \partial x_3} + G_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + G_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + G_3 \frac{\partial z}{\partial x_3} + Nz + H = 0,$$

e consideriamo separatamente il caso in cui questa equazione non contiene che derivate miste, e quello in cui contiene una o più delle altre derivate  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}$ ,  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2}$ ,  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_3^2}$ .

Nel primo caso, per quanto si disse in fine del § 3 l'equazione data, quando le si vogliano applicare le nostre trasformazioni, non potrà essere completa neppure rispetto alle derivate miste  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2}$ ,  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_3}$ ,  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_2 \partial x_3}$ , mentre una almeno di queste dovrà esservi, altrimenti la equazione stessa non sarebbe del secondo ordine.

Supposto perciò che vi sia la derivata  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2}$ , cioè che  $A_{12}$  non sia zero, una delle due  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_3}$ ,  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_2 \partial x_3}$  dovrà mancare necessariamente; e noi, senza togliere nulla alla generalità perchè possono sempre permutarsi fra loro le variabili  $x_1$  e  $x_2$ , potremo supporre che quella che manca sia la  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_2 \partial x_3}$ , con chè la equazione che considereremo sarà la seguente

$$(90) \quad 2A_{12} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2} + 2A_{13} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_3} + G_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + G_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + G_3 \frac{\partial z}{\partial x_3} + Nz + H = 0,$$

cioè nella (89) sarà  $A_{11} = A_{22} = A_{33} = A_{2,3} = 0$ .

Avuto riguardo quindi a quanto si disse al § 5, si vede che per le  $k_1, k_2, k_3, a_1, a_2, a_3$  potremo avere il sistema

$$(91) \quad \begin{cases} k_1 \leq 0, & k_2 = 0, & k_3 = 0 \\ a_1 = 0, & a_2 = \frac{2A_{12}}{k_1}, & a_3 = \frac{2A_{1,3}}{k_1} \end{cases}$$

o l'altro coniugato; e poichè abbiamo già supposto che sia  $A_{2,3} = 0$ , dalle (4) non avremo condizioni fra i coefficienti delle derivate seconde.

Volendo poi che la equazione (90) sia almeno della classe (B), allora se la trasformazione ammissibile dovrà essere quella corrispondente al sistema (91) di valori delle  $k$  e  $a$ , bisognerà per le (19) che si abbia  $a_2 (G_3 - A_3) - a_3 (G_2 - A_2) = 0$ , mentre se la trasformazione ammissibile deve essere quella corrispondente al sistema di valori delle  $k$  e  $a$  coniugato del precedente sistema (91) bisognerà che si abbia la condizione  $a_2 G_3 - a_3 G_2 = 0$ ; e se vorremo che la equazione sia della classe (A) bisognerà che si abbiano queste due condizioni insieme, e quindi anche l'altra  $a_2 A_3 - a_3 A_2 = 0$ , intendendo sempre che in tutte queste formole le  $k$  e  $a$  abbiano i valori (91).

Se dunque, per semplicizzare, con  $k_2 = k_3 = 0$  prenderemo  $k_1 = 2A_{12}$ , con che sarà  $a_1 = 0$ ,  $a_2 = 1$ ,  $a_3 = \frac{A_{13}}{A_{12}}$ ,  $A = 2A_{12}$ ,  $A_1 = A_2 = 0$ ,

$$A_3 = 2A_{12} \frac{\partial A_{13}}{\partial x_1}, \quad K_1 = 2 \frac{\partial A_{12}}{\partial x_2} + 2 \frac{A_{13}}{A_{12}} \frac{\partial A_{12}}{\partial x_3}, \quad K_2 = K_3 = 0,$$

si vede che nel primo caso, cioè quello delle equazioni (90) di classe (B) per le quali è ammissibile la trasformazione corrispondente a questo sistema di valori delle  $k$  e  $a$ , dovremo avere la condizione

$$(92) \quad A_{12} G_3 - A_{13} G_2 = 2A_{12}^2 \frac{\partial A_{13}}{\partial x_1};$$

e nel secondo caso, cioè quello delle equazioni (90) di classe (B) per le quali è ammissibile la trasformazione corrispondente al sistema di valori delle  $k$  e  $a$  coniugato del precedente, dovremo avere la condizione

$$(93) \quad A_{12} G_3 - A_{13} G_2 = 0, \quad \text{e } G_3 = \frac{A_{13}}{A_{12}} G_2;$$

e nel caso infine delle equazioni (90) di classe (A) dovremo avere insieme queste due condizioni (92) e (93), cioè dovremo avere  $G_3 = \frac{A_{13}}{A_{12}} G_2$ , e al tempo stesso il rapporto  $\frac{A_{13}}{A_{12}}$  dovrà essere indipendente dalla variabile  $x_1$ , e diversa da zero, perchè altrimenti la equazione data (90) si ridurrebbe a una equazione con due sole variabili.

E così nel primo di questi casi, supposta effettivamente soddisfatta la condizione (92), per quanto si disse al § 20 avremo

$$b_1 = \frac{G_1}{2A_{12}}, \quad M_1 = G_2, \quad L_1 = N - \frac{G_1 G_2}{2A_{12}} - A_{12} \frac{\partial G_1}{\partial x_1},$$

e se questo valore di  $L_1$  risulterà zero l'integrazione della nostra equazione (90) si ridurrà a quella delle due del prim'ordine

$$(94) \quad 2A_{12} \frac{\partial \theta_1}{\partial x_1} + G_2 \theta_1 + H = 0, \quad \frac{\partial z}{\partial x_2} + \frac{A_{13}}{A_{12}} \frac{\partial z}{\partial x_3} + \frac{G_1}{2A_{12}} z = \theta_1;$$

nel secondo caso, supposta effettivamente soddisfatta la condizione (93), sempre per quanto si disse al § 20 avremo

$$b_{-1} = G_2, \quad M_{-1} = \frac{G_1}{2A_{12}} - \frac{\partial \log A_{12}}{\partial x_2} - \frac{A_{13}}{A_{12}} \frac{\partial \log A_{12}}{\partial x_3},$$

$$L_{-1} = N - \frac{G_1 G_2}{2A_{12}} - A_{12} \frac{\partial G_2}{\partial x_2} - A_{13} \frac{\partial G_2}{\partial x_3} = L_1 + A_{12} \left( \frac{\partial G_1}{\partial x_1} - \frac{\partial G_2}{\partial x_2} - \frac{A_{13}}{A_{12}} \frac{\partial G_2}{\partial x_3} \right);$$

e se questo valore di  $L_{-1}$  risulterà zero l'integrazione della stessa equazione (90) si ridurrà a quella delle due del prim'ordine

$$\frac{\partial \theta_{-1}}{\partial x_2} + \frac{A_{12}}{A_{12}} \frac{\partial \theta_{-1}}{\partial x_3} + M_{-1} \theta_{-1} + H = 0, \quad 2A_{12} \frac{\partial z}{\partial x_1} + G_2 z = \theta_{-1};$$

e infine nel terzo caso, cioè quando saremo nel caso delle equazioni della classe (A) e che, oltre ad essere soddisfatta la condizione (93), sarà indipendente da  $x_1$  il rapporto  $\frac{A_{13}}{A_{12}}$  senza essere zero, allora le varie trasformazioni saranno tutte possibili, e avremo la solita serie (E) di equazioni del § 26, cogli invarianti precedenti  $L$  o  $L_{-1}$  per le due  $E_1$  e  $E_{-1}$ ; e la condizione perchè questi due invarianti, e quindi anche i successivi  $L_i$  e  $L_{-i}$ , sieno uguali tra loro sarà la seguente:

$$\frac{\frac{\partial G_1}{\partial x_1}}{\frac{A_{12}}{A_{12}}} - \frac{\frac{\partial G_2}{\partial x_2}}{\frac{A_{12}}{A_{12}}} - \frac{A_{13}}{A_{12}} \frac{\frac{\partial G_2}{\partial x_3}}{\frac{A_{12}}{A_{12}}} = 0.$$

In particolare dunque se nella (90) i coefficienti  $A_{12}$  e  $A_{13}$  saranno costanti, e si avrà  $G_3 = \frac{A_{13}}{A_{12}} G_2$ , avremo

$$L_1 = N - \frac{G_1 G_2}{2A_{12}} - \frac{\partial G_1}{\partial x_1}, \quad L_{-1} = N - \frac{G_1 G_2}{2A_{12}} - \frac{\partial G_2}{\partial x_2} - \frac{A_{13}}{A_{12}} \frac{\partial G_2}{\partial x_3},$$

e la condizione di uguaglianza dei vari invarianti  $L_i$  e  $L_{-i}$  si ridurrà alla seguente:

$$(95) \quad \frac{\partial G_1}{\partial x_1} - \frac{\partial G_2}{\partial x_2} - \frac{A_{13}}{A_{12}} \frac{\partial G_2}{\partial x_3} = 0;$$

mentre per le formole dei §§ 21 o 28 avremo

$$(96) \quad L_2 = 2L_1 - L_{-1} + F(\log L_1), \quad L_{-2} = 2L_{-1} - L_1 + F(\log L_{-1}).$$

Più particolarmente dunque quando la equazione (90) abbia costanti i coefficienti  $A_{12}$  e  $A_{13}$  e sia tale che per essa sia soddisfatta la condizione precedente (95) e inoltre si abbia  $L_1 = 0$ , allora venendo ad essere zero i due invarianti  $L_1$  e  $L_{-1}$ , come li ha zero la equazione più semplice

$$(97) \quad 2A_{12} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2} + 2A_{13} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_3} = 0,$$

si potrà dire (§ 25) che l'integrale dell'equazione stessa quando  $H = 0$  non sarà altro che quello  $Z$  della equazione (97) moltiplicato per un fattore conveniente  $\lambda$  che sarà uno o l'altro dei due integrali comuni delle equazioni del prim'ordine

$$2A_{12} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_1} = -G_2, \quad 2A_{12} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_2} + 2A_{13} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_3} = -G_1$$

che vengono dalle (57).

E questo integrale  $Z$  della equazione (97) si otterrà per mezzo delle due equazioni

$$\frac{\partial \theta}{\partial x_1} = 0, \quad \frac{\partial Z}{\partial x_2} + \frac{A_{12}}{A_{11}} \frac{\partial Z}{\partial x_3} = \theta,$$

che vengono dalle (94), cioè sarà:

$$Z = \int \varphi \left( x_2, \frac{A_{12}}{A_{11}} x_3 + c \right) dx_2 + \psi \left( x_1, x_3 - \frac{A_{12}}{A_{11}} x_2 \right)$$

dove  $\varphi$  e  $\psi$  sono funzioni arbitrarie, e s'intende che nell'integrale dopo fatta la integrazione si debba porre  $x_3 - \frac{A_{12}}{A_{11}} x_2$  al posto di  $c$ , per modo che esso diventerà una funzione arbitraria di  $x_2$  e  $x_3$ .

Quando poi, nel supposto ancora che i coefficienti  $A_{12}$  e  $A_{13}$  siano costanti, siano uguali fra loro i due invarianti  $L_1$  e  $L_{-1}$ , cioè quando sia soddisfatta la condizione (95), senza però che gli stessi invarianti siano zero, allora se  $L$  è il loro valore comune, l'integrazione della equazione (90) verrà a dipendere da quella dell'altra

$$2A_{12} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2} + 2A_{13} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_3} + Lz = 0,$$

che ha pure i due primi invarianti uguali ad  $L$ ; e questa a causa dei valori dati sopra per  $L_2$  e  $L_{-2}$  si effettuerà subito quando  $L$  risulti un integrale particolare della equazione

$$2A_{12} \frac{\partial^2 \log L}{\partial x_1 \partial x_2} + 2A_{13} \frac{\partial^2 \log L}{\partial x_1 \partial x_3} + L = 0.$$

In particolare, sempre nel caso dei coefficienti  $A_{12}$  e  $A_{13}$  costanti, se le  $G_1$ ,  $G_2$  e  $G_3$  saranno zero, cioè se la equazione data sarà la seguente:

$$2A_{12} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2} + 2A_{13} \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_3} + Nz = 0,$$

le sua integrazione si effettuerà subito quando  $N$  sia un integrale particolare della equazione  $2A_{12} \frac{\partial^2 \log N}{\partial x_1 \partial x_2} + 2A_{13} \frac{\partial^2 \log N}{\partial x_1 \partial x_3} + N = 0$ .

40. Consideriamo ora il caso in cui uno almeno dei tre termini  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}$ ,  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2}$ ,  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_3^2}$  figura nella nostra equazione (89), e sia questo p. es. il termine  $\frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2}$ ; cioè  $A_{11}$  sia diversa da zero.

Allora  $k_1$  e  $a_1$  saranno diversi da zero, e con  $k_1 a_1 = A_{11}$  avremo

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A_{12} + \varepsilon_2 \sqrt{A_{12}^2 - A_{11} A_{22}}}{A_{11}}, \quad \frac{k_3}{k_1} = \frac{A_{13} + \varepsilon_3 \sqrt{A_{13}^2 - A_{11} A_{33}}}{A_{11}},$$

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{A_{12} - \varepsilon_2 \sqrt{A_{12}^2 - A_{11} A_{22}}}{A_{11}}, \quad \frac{a_3}{a_1} = \frac{A_{13} - \varepsilon_3 \sqrt{A_{13}^2 - A_{11} A_{33}}}{A_{11}},$$

con  $\varepsilon_1 = \pm 1$ , e  $\varepsilon_2 = \pm 1$ , e per le (9) del § 2 dovremo avere

$$A_{12} A_{13} - A_{11} A_{23} = \varepsilon_1 \varepsilon_2 \sqrt{A_{12}^2 - A_{11} A_{22}} \sqrt{A_{13}^2 - A_{11} A_{33}};$$

e se, fissati i segni dei radicali, si troverà che con valori (o segni) convenientemente scelti di  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  i coefficienti  $A_{rs}$  soddisfano a questa condizione, determinando poi i valori corrispondenti delle  $A_1, A_2, A_3, K_1, K_2, K_3$ , per quanto si disse ai §§ 17 e seg., dovrà risultare soddisfatta la condizione

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & G_1 - A_1 \\ A_{21} & A_{22} & G_2 - A_2 \\ A_{31} & A_{32} & G_3 - A_3 \end{vmatrix} = 0, \text{ o l'altra } \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & G_1 - K_1 \\ A_{21} & A_{22} & G_2 - K_2 \\ A_{31} & A_{32} & G_3 - K_3 \end{vmatrix} = 0,$$

secondochè vorremo fare la trasformazione corrispondente ai valori scritti sopra delle  $k$  e  $a$  o quella corrispondente al sistema coniugato; e dovranno essere soddisfatte tutte e due, o una di esse e l'altra

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & K_1 - A_1 \\ A_{21} & A_{22} & K_2 - A_2 \\ A_{31} & A_{32} & K_3 - A_3 \end{vmatrix} = 0,$$

se vorremo poter fare le due trasformazioni iniziali e le successive, sempre nel supposto che per la coppia di variabili  $x_1$  e  $x_2$  la nostra equazione non sia del tipo parabolico.

E nel primo caso per  $b_1, M_1$  e  $L_1$  avremo i valori dati dalle formole (36) del § 20, o dalle (21), (22) e (23) del § 14, e nel secondo per le  $b_{-1}, M_{-1}, L_{-1}$  avremo i valori dati per le  $b_2, M_2, L_2$  dalle formole (38) e (39) dello stesso § 20, intendendo che in queste formole per le  $\frac{k_2}{k_1}, \frac{k_3}{k_1}, \frac{a_2}{a_1}$  e  $\frac{a_3}{a_1}$  siano presi i valori scritti sopra, con  $k_1 a_1 = A_{11}$ .

Le altre formole del § 21 daranno gli invarianti corrispondenti alle trasformazioni successive, e queste formole si ridurranno tutte più semplici quando i coefficienti siano tutti costanti.

---

## PATOLOGIA EMBRIONALE INFETTIVA

---

Intorno alla Fisiopatologia dell'Embrione di pollo.

Memoria I del Corrisp. ANGELO MAFFUCCI

*letta nella seduta del 3 novembre 1901.*

(Con una tavola)

---

### INTRODUZIONE.

L'embriologia ha fatto un gran progresso nella parte che riguarda l'anatomia; piccole invece è stato quello della fisiologia, e può dirsi che è ancora nei suoi primi elementi lo studio della parte che interessa la patologia ed in special modo quella che spetta alle infezioni.

L'anatomia e la fisiologia sono progredite tutte le volte, che dalla semplice osservazione sono passate all'esperimento comparato e lo stesso fatto bisogna che avvenga per la patologia embrionale infettiva.

L'osservazione in patologia embrionale infettiva ci ha fornito finora fatti staccati, spesso fra loro contraddittori, i quali aspettano ancora la loro interpretazione scientifica: l'esperimento solamente finora ha stabilito la possibilità di una infezione embrionale e le sue diverse modalità, però l'esperimento finora non ha studiato la reazione alle cause patologiche vive da parte dei tessuti embrionali, da poterla seguire in tutte le sue manifestazioni nei diversi periodi dello sviluppo embrionale; finora si è studiata più la possibilità di riscontrare i microbi delle malattie infettive nei tessuti embrionali, che la reazione di questi verso i microbi.

L'importanza del capitolo dell'embriologia patologica infettiva sotto il rapporto clinico e della biologia generale non ha bisogno di essere discussa, poichè è di grande interesse biologico lo scrutare la diversa reazione dell'organismo verso un dato microbio dalla vita embrionale all'adulta, onde la stessa clinica abbia innanzi a sè tutte le gradazioni della manifestazione morbosa a secondo l'età dell'essere organizzato.

I morbi sofferti nella vita embrionale, oltre che possono avere diversa manifestazione morbosa in questo primo periodo della vita, ancora in un'epoca tardiva dello sviluppo, possono presentare sintomi e lesioni del tutto diverse da quelle avvenute per malattie acquisite nella vita adulta.



Infatti è ben diverso il decorso della siflide ereditaria da quella acquisita nelle sue manifestazioni e lesioni: il bacillo tubercolare ricapitato nei tessuti dell'embrione difficilmente in questo essere genera il tubercolo, come lo fa invece nella vita adulta: la pebrina premette lo sviluppo dell'embrione del baco della seta, ma attacca invece questo allo stato adulto.

Per poter interpretare fatti così variati noi dobbiamo conoscere prima i poteri embrionali contro i microbi e le rispettive tossine.

Questo studio non è stato possibile di farlo prima di ora, poichè non eravamo in possesso degli agenti vivi delle malattie infettive; ora che siamo nel caso di prendere in esame il problema della vita embrionale sotto l'influsso delle cause infettive, grazie ai progressi fatti dalla bacterologia patologica, ho voluto portarvi il mio contributo.

Chi minimamente fissa la sua attenzione sulle diverse qualità morfologiche e fisiologiche dell'embrione, tanto differenti da quelle dell'essere adulto, dovrà subito convincersi della possibilità, che le manifestazioni morbose degli embrioni determinate dalle cause che agiscono sull'essere adulto, debbano essere ancora diverse.

Noi oggi sappiamo come diversamente reagiscano i bambini, gli adulti ed i vecchi col virus dello pneumococco e della stessa tubercolosi. È pur vero che queste tre epoche della vita dell'uomo fuori dell'utero hanno diversità di gradazione nell'evoluzione anatomica e fisiologica dei nostri tessuti, ma non vi è già quel distacco che si verifica nell'evoluzione formativa e funzionale dell'embrione dal primo periodo dei foglietti blastodermici alle sue prime manifestazioni fisiologiche, che sono tanto diverse da quelle del neonato, bambino, adolescente e vecchio.

A priori deve pensarsi per questi fatti accennati, che debba essere diversa la reazione patologica dell'embrione verso le cause infettive, non solo da quella degli esseri adulti, ma ancora nei diversi stadi dell'evoluzione formativa dell'embrione.

Questa diretta azione dei microbi sui tessuti embrionali ha i suoi punti luminosi come si vedrà dalle ricerche da me per la prima volta istituite, ma ancora dei punti oscuri; ciò non deve tuttavia sgomentare, perchè l'embriologia patologica infettiva è ancora bambina; ma il metodo sperimentale accompagnato dall'osservazione deve sorreggerla nel suo ulteriore progresso, come sinora si è fatto per l'embriologia sotto il rapporto anatomico, fisiologico e teratologico, che ad onta dei progressi fatti, questi tre rami dell'embriologia hanno ancora esse dei punti oscuri.

Il soggetto da me scelto per questi studi è quello che ha servito nella maggioranza dei casi agli anatomici ed ai fisiologici, cioè l'embrione di pollo, perchè così ho potuto da un fatto semplice rimontare a quello più complesso di un mammifero, servendomi del coniglio a preferenza per questo studio.

La scelta dell'uovo di pollo ha avuto per me dei vantaggi, cioè il potere studiare in questo essere qualche infezione (tubercolosi), che è comune ai restanti mammiferi ed all'uomo, e perchè ho potuto studiare l'embrione indipendentemente dalla madre, e perchè finalmente si è avuto occasione di sorprendere la lotta dell'embrione coi microbi nei diversi stadi dell'evoluzione embrionale.

Lo studio della reazione dell'embrione contro i microbi è di capitale interesse effettuarlo indipendentemente da quello della madre, perchè servendoci dell'embrione

del mammifero, noi non sapremmo apprezzare quanti sieno i poteri intrinseci dell'embrione per la lotta coi microbii, e quanta la parte che prende la madre con i succhi avvelenati, che nutriscono l'embrione, e ne infiacchiscono perciò i poteri intrinseci; era il caso adunque di avere, per la misura esatta del potere embrionale, questo essere indipendente dalla madre.

Non è necessario, che io qui mi dilunghi per dimostrare, che ancora la teratologia un giorno dovrà interpretare una serie delle sue mostruosità per le infezioni sofferte dall'embrione nel suo sviluppo, come dimostrerò nella seconda mia Memoria intorno alla patologia embrionale infettiva.

Noi finora in patologia embrionale infettiva ci siamo accontentati di constatare la presenza dei microbii nei tessuti embrionali, sia colle colture, che coll'innesto dei tessuti embrionali agli animali di reazione per svelare i microbii, e spesso la coltura e la ricerca istologica sono restate infruttuose, e solamente la reazione dell'animale ha svelato la presenza dei microbii nei tessuti embrionali.

Il non trovare un microbio nei tessuti dell'embrione coi tre mezzi accennati non ha il significato, che negli stessi non vi sia ricapitato, perchè può darsi il caso, che l'embrione rapidamente l'abbia distrutto, ciò che non avviene nei tessuti di un essere adulto, a parità di condizioni: e viceversa noi possiamo trovare più microbii nei tessuti di un embrione, di quelli che troviamo nei tessuti di un animale adulto, (microbrii appartenenti alla stessa infezione) perchè l'embrione può essere invece un terreno più adatto allo sviluppo di detti microbii.

E questo che io dico si verifica nella stessa patologia umana e comparata; cioè facendo il raffronto del contenuto in batterii tra i tessuti materni e fetali.

Nell'aborto epizootico, mentre nei tessuti fetali si trova una quantità enorme di microbii, nei tessuti della cavalla riesce difficile riscontrarli, ed in quella stessa malattia che dai veterinari viene chiamata *Gourme*, mentre nel feto si trovano lesioni di ordine neoplastico, nella cavalla all'opposto le lesioni glandolari sono di facile guarigione; mentre nella madre o nel padre sifilitico si trova l'infezione nei primi stadi, nel feto invece si presenta la sifilide sotto forma di gomme, e mentre nell'infezione carbonchiosa vi sono abbondanti bacilli nei tessuti materni, scarsi sono invece quelli contenuti nei tessuti fetali; e lo stesso avviene nei casi di tubercolosi miliare acuta, abbondanti sono i bacilli nei tessuti materni, scarsi invece quelli nei tessuti fetali.

E perchè questa differenza di reperto tra i tessuti fetali e materni? quali sono le condizioni nutritive, che pongono in diversa posizione l'embrione e l'essere adulto verso una data infezione?

Io credo che tutto ciò stia nella diversa composizione chimica ed anatomica e nei poteri fisiologici diversi dell'embrione; ma vi è ancora a notare un altro fatto, che i poteri dell'embrione debbono cambiare a secondo i diversi periodi del suo sviluppo, ciò che non deve osservarsi in un essere già costituito, qual'è l'individuo adulto.

Se noi esaminiamo i fatti finora riscontrati nella fisiologia embrionale e nelle infezioni dei diversi periodi della gravidanza, possiamo cominciare a trovare il bandolo della matassa; ma l'esperimento poi sarà quello che ci indicherà più direttamente la divergenza dei fatti osservati e dei quali possiamo dare una plausibile interpretazione.

Se noi esaminiamo i principali fatti fisiologici dell'embrione, che sono la circolazione, la respirazione, la calorificazione e la nutrizione, noi troveremo già una profonda differenza di quanto avviene nell'essere adulto (Fisiologia dell'Embrione, Preyer).

La frequenza dei battiti del cuore dell'embrione per un certo tempo non è regolata dal sistema nervoso, e varia a secondo le diverse epoche della gravidanza.

Il cuore dell'embrione all'alta ed alla bassa temperatura resiste, ma è suscettibile più di qualunque massa contrattile differenziata ad alcuni sali di potassa, agli acidi, e resiste alla mancanza dell'ossigeno più del cuore della madre.

La respirazione dell'embrione è fatta con lo stesso effetto utile di quella degli adulti nell'emissione dell'acido carbonico, mentre la quantità dell'ossigeno assorbito è relativamente piccola, paragonata a quella assorbita dall'essere adulto; malgrado ciò l'ossigeno è necessario ed il suo bisogno comincia presto nello sviluppo dell'embrione, e la mancanza dell'ossigeno porta rapidamente la morte dell'embrione.

La nutrizione in generale degli embrioni si differenzia di molto nei mezzi e nelle combinazioni chimiche da quella degli adulti, per ciò che concerne la resistenza alle cause morbose ed alle manifestazioni organiche.

Il vitello e l'albumina sono mezzi nutritivi per l'embrione di pollo, assorbita quest'ultima dalla vescica allantoide, come fa la placenta, la quale fornisce alimenti ai feti dei mammiferi; ma se si calcola poi lo scambio nutritivo proprio dei feti, si vede p. es. che il glicogeno, che si trova nei tessuti dell'embrione, è in maggior quantità di quello contenuto nei tessuti degli animali adulti e l'acqua istessa è in maggiore quantità nei tessuti embrionali.

Esperienze numerose sugli avvelenamenti degli embrioni hanno dimostrato che i veleni potenti, mortali per gli esseri adulti non attaccano che poco o punto i feti a termine, così l'acido prussico, la curarina, la stricnina.

La differenza della nutrizione tra gli esseri adulti e gli embrioni risulta maggiormente, quando si tien calcolo, che l'embrione è in un continuo accrescimento e gli atti di assimilazione prevalgono su quelli della disassimilazione e fin si dubita dai fisiologi, che nel principio dello sviluppo dell'embrione i processi di disassimilazione facciano difetto.

Lo studio comparativo tra la nutrizione dell'embrione degli uccelli e quello dei mammiferi ci fa notare l'accordo, che esiste fra gli embrioni di questi animali nel loro sviluppo per l'aumento continuo nella ricchezza dei loro umori e dei loro tessuti in sostanze minerali, albuminoidi e grassose.

La chimica dell'embrione maggiormente si rivela dalle secrezioni dello stesso, le quali, a differenza dell'animale adulto, mancano del tutto o sono poco sviluppate.

Nell'embrione si produce calorico, quantunque la produzione non possa essere regolarizzata come nell'animale adulto, perchè mancano i poteri regolatori; pur non pertanto esperienze sui mammiferi e sugli uccelli dimostrano, che nell'embrione si produce calorico e che i feti dei mammiferi hanno un calorico superiore a quello della madre.

Questo rapido cenno intorno ai risultati della fisiologia dell'embrione, i quali tanto si differenziano da quelli degli esseri adulti, fa sorgere la convinzione, che la reazione dei tessuti embrionali contro i microbi e le tossine debba essere ancora diversa,

a seconda dei gradi dello sviluppo dell'embrione, in confronto della reazione dei tessuti degli esseri adulti.

Alcuni fatti patologici appoggiano questa convinzione aprioristica; p. es. il bacillo del tifo nei tessuti fetali, specialmente quando più si è vicino al periodo della fine della gravidanza, si trova con una certa frequenza, nei tessuti e nel sangue circolante, come risulta da tutti gli esami dei feti nati, od abortiti, appartenenti a donne tifose: questo fatto fa supporre che il bacillo del tifo trova condizioni opportune nei tessuti fetali, ciò che a parità di condizioni, non avviene nei tessuti e specialmente nel sangue degli adulti.

Noi dall'altra parte sappiamo, che i microbi si sviluppano più o meno rapidamente a secondo varia la natura chimica del terreno nutritivo, come ne abbiamo dei belli esempj nella dottrina generale della biologia dei batterii: così l'*aspergillus niger* poco vegeta nei terreni privi di zinco, il microbio del mal rossino vegeta nel brodo fresco di bue e non in quello di vecchia data; esempj belli ne avremo ancora quando parlerò del metodo da me seguito per le indagini sulla patologia embrionale del pollo, cioè che alcuni dei microbi adoperati per questi esperimenti attecchiscono sull'albumina modificata dell'embrione e non su quella di uova non sottoposte all'incubazione.

I microbi considerati come elementi cellulari hanno gli stessi bisogni nutritivi dei nostri elementi cellulari, cioè ossigeno, sostanze idrocarbonate, albuminoidi e sali, e molti degli stessi prodotti regressivi dei microdii si avvicinano per composizione chimica a quelli dei nostri elementi cellulari.

Premesse queste cognizioni fondamentali sulla nutrizione dei microbi, se noi guardiamo i nostri elementi cellulari, nella loro attività formativa e funzionale, nel periodo embrionale, somigliano molto ai microbi, i quali appunto hanno grande potere formativo e poco funzionale, come i nostri elementi cellulari embrionali.

Se questi due elementi cellulari (cellule embrionali e microbi) con somiglianti poteri nutritivi, formativi e funzionali si pongono in lotta fra loro, potrà avvenire, che variando il terreno della lotta (dalla vita adulta alla vita embrionale) per le condizioni chimiche, fisiche ed anatomiche succederà, che quantunque i due esseri si somiglino nei mezzi di cui dispongono, pure le variate condizioni del terreno li metteranno in condizioni impari, ed allora può avvenire il fatto che un microbio è patogeno per la vita adulta e non per la vita embrionale e viceversa.

La pebrina permette lo sviluppo del baco della seta nella vita embrionale, e lo uccide nelle ulteriori evoluzioni nel suo passaggio allo stadio adulto; il bacillo del carbonchio, che non è patogeno pel pollo adulto, lo è invece pel suo embrione.

L'aver considerata la vita embrionale finora colla stessa stregua nel modo come si comporta la vita adulta contro i microbi, per me è un errore di biologia, come risulta dai fatti fisiologici e patologici finora citati.

Ma una grave obiezione potrebbe farsi alle conclusioni, che noi potremmo ritrarre dagli esperimenti fatti sull'embrione di pollo, se volessimo riferirle alla patologia dei mammiferi, per la differenza dell'embrione adoperato; io risponderò, che se noi volessimo circoscrivere il campo delle nostre indagini all'uomo ed ai mammiferi per accertare un fatto di biologia generale, in anatomia, in fisiologia e patologia,

le nostre cognizioni non solo sarebbero ristrette, ma mancherebbero di valore scientifico, il quale sta appunto nel sorprendere la verità nella sua più nuda semplicità, e nella forma la più elementare.

Lo studio della fisiologia degli esseri semplici fino agli unicellulari, come pure lo studio della patologia cellulare ci ha portato alla conquista delle più grandi verità fisiologiche e patologiche, così che questo stesso indirizzo dev'essere per me dare allo studio delle infezioni embrionali; e quanto più possiamo avvalerci di esperimenti ed osservazioni di animali inferiori, tanto più potremo ritrarre verità ed orizzontarci sulle questioni più complesse: p. es. la flaccidezza e la pebrina del baco da seta ci hanno dato le cognizioni le più esatte di trasmissione ereditaria nella patologia embrionale infettiva, e l'uovo di pollo ci darà il modo come l'embrione reagisce alle diverse infezioni e ci dirà gli esiti delle stesse sul decorso della vita di un essere nato sotto il loro dominio; e ci darà inoltre la diversità delle manifestazioni morbose di una malattia portata congenitamente da quella acquisita nella vita adulta.

Il gran maestro, Giovanni Müller, scelse sempre i metodi secondo i problemi e non i problemi secondo i metodi; non il metodo è unico in fisiologia e patologia, ma viceversa il problema è unico.

Il problema dell'infezione embrionale è unico, il metodo può variare a secondo che si vuole studiare la questione del meccanismo dell'infezione embrionale o della reazione dell'embrione ai microbii penetrati nei suoi tessuti: io ho variato metodo appunto a seconda del lato del problema da risolvere, cioè per istudiare la reazione dell'embrione ai microbii ed alle tossine, mi sono servito della diretta iniezione dei microbii e delle tossine nelle uova di pollo; per lo studio del meccanismo dell'infezione embrionale mi sono servito delle uova provenienti dai polli previamente infettati, come pure degli embrioni di mammiferi provenienti da genitori previamente infettati, e per lo studio delle conseguenze della malattia sofferta, durante la vita embrionale, io mi sono servito sia delle uova di polli sani, ma infettati, dalle quali nacquero pulcini, che furono mantenuti in vita, sia dei pulcini provenienti da uova di genitori infettati, come pure di conigliuoli provenienti da genitori infettati.

Siccome negli esperimenti sui mammiferi ho notato un fatto di una importanza biologica non dispregevole, cioè la facile mortalità della femina del maschio tubercolotico, così ho voluto studiare ancora questa questione, che direttamente dipende dalla fecondazione e dal semplice accoppiamento del coniglio tubercolotico, il cui sperma contiene bacilli e tossine, capaci non solo di intossicare l'embrione, ma ancora la femina.

Il mio lavoro va diviso nelle seguenti parti sotto forma di Memorie separate:

- I. Reazione dell'Embrione di pollo alle infezioni ed alle intossicazioni dirette.
- II. I discendenti dei polli tubercolotici.
- III. La trasmissione ereditaria del bacillo tubercolare e della rispettiva tossina nei mammiferi (coniglio).
- IV. I discendenti dei mammiferi tubercolotici.
- V. La intossicazione tubercolare della femina del maschio tubercolotico.

Presentemente in questa prima Memoria pubblico la prima parte del mio lavoro, e questa prima serie di ricerche costituisce la parte generale dello stesso: e per questa

parte ho sperimentato coi seguenti batterii: il bacillo del carbonchio, lo pneumobacillo di Friädlander, quello del colera di pollo, il microbio del barbone, il bacillo della tubercolosi umana e dei mammiferi e le rispettive tossine di questi due ultimi bacilli.

### **Metodo per la ricerca dell'infezione ed intossicazione diretta dell'embrione di pollo.**

Il valore dei risultati di una ricerca è legato al rigore del metodo, e perciò esso deve essere non solo rigoroso, ma minuto nei suoi particolari e variamente modificato per notare la costanza dei risultati.

Attenendomi a questi principî generali del metodo in scienza, io esporrò con molti particolari il metodo da me tenuto nella ricerca della diretta reazione dell'embrione di pollo ai microbii ed alle tossine.

Le culture dei microbii patogeni erano fatte sui sostrati nutritivi solidi o liquidi, e nel caso che si adoperavano le culture fatte sui sostrati nutritivi solidi, queste venivano raccolte con una spatola di platino sterilizzata e sciolte in brodo sterilizzato, sotto forma di soluzioni o meglio emulsioni leggermente lattescenti.

Le uova prima di innestarle venivano lavate in una soluzione al sublimato nella proporzione del  $\frac{2}{1000}$  e poi al polo più piccolo delle stesse veniva fatto un foro con puntaruolo sterilizzato.

La siringa adoperata per la iniezione nelle uova fu quella del Tursini sterilizzata a 150°: l'ago della siringa era immerso nel foro fatto al piccolo polo dell'uovo ed il liquido era iniettato con debole e lenta pressione, cautela che era usata col massimo scrupolo, quando le uova erano state prima per qualche giorno ad incubare e nelle quali si trovava l'embrione vivente e ciò per non produrre la morte dello stesso colla rapida pressione aumentata nell'uovo.

La canula della siringa non era profondamente spinta nell'uovo e ciò per impedire la perforazione della membrana vitellina, condizione sfavorevole allo sviluppo dell'embrione: e per non penetrare nel sacco amniotico, quando l'innesto veniva fatto ad epoca poco inoltrata dell'incubazione, e con questo metodo ci è riuscito sempre di portare il liquido contenente microbii nell'albumina e rare volte si è ferita la vescica allantoide; perchè quando ciò avveniva si mostrava subito l'emorragia per il sangue, che veniva fuori dal foro fatto nel piccolo polo dell'uovo ed in questo caso non si teneva conto dell'esperimento.

Il foro dell'uovo, finita la iniezione, veniva chiuso con ceralacca.

Le uova venivano poi incubate o nella stufa a 39°, ovvero sotto una chioccia e nella stufa ogni giorno venivano rivoltate e tenute in un ambiente relativamente umido, per la presenza di un vaso con acqua o di sabbia inumidita.

Ci siamo serviti della stufa solamente per lo studio delle uova infettate, che venivano aperte durante i diversi periodi dell'incubazione, e per portare a schiusa i pulcini era preferita la chioccia, quantunque dalla stufa si ottenessero gli stessi risultati.

Le uova furono aperte dopo le prime 24 ore fino al ventunesimo giorno dell'incubazione.

L'esame delle parti dell'uovo durante l'incubazione sono state le seguenti: albumina, torlo, liquido amniotico, le membrane della vescica allantoide, il fegato, la bile, il cervello, il contenuto dello stomaco, della cloaca, del cuore, della milza.

Il modo come si procedeva all'apertura dell'uovo fu il seguente: si preparavano una serie di vasche, alcune con soluzioni di sublimato al  $\frac{1}{1000}$  ed altre con alcool ordinario, inoltre una serie di lastre di vetro sterilizzate sopra porta oggetti, piccoli sostegni per piazzarvi le uova, forbici, aghi, pinzette e siringhe sterilizzate.

Si batteva il guscio dell'uovo con una bacchetta di vetro da un polo ad un altro in senso orizzontale e verticale per una metà dell'uovo, riducendo il guscio in piccoli frammenti, i quali venivano con pazienza tutti distaccati dalla membrana testacea, la quale veniva incisa e tagliata orizzontalmente colle forbici da un polo all'altro, per quanto di guscio era stato distaccato.

Prima di distaccare completamente la membrana testacea, dal contenuto dell'uovo con un'ansa di platino sterilizzata si toglievano brandelli di albumina, di cui si facevano innesti su diversi sostrati nutritivi, secondo la qualità dei microbii adoperati, e questi sostrati nutritivi poi venivano messi in stufa: altri brandelli di albumina venivano strisciati su lastre covre-oggetti per l'esame istologico dell'albumina, e non meno di venti lastre erano adoperate per ciascun uovo; l'albumina era presa dai diversi punti dell'uovo istesso e lo scopo fu di costatare non solo la presenza del microbio innestato nell'albumina, ma ancora la sua forma e quantità per ciascun punto dell'uovo e nello stesso tempo costatare, se il microbio era stato distrutto od invece si era moltiplicato.

Per avere un approssimativo confronto sulla quantità dei microbii contenuti nell'albumina delle uova, appena fatto l'innesto in una serie di uova, di queste si prendeva uno e si faceva l'esame istologico dell'albumina; i preparati venivano poi conservati per raffrontarli con quelli fatti dall'albumina delle uova innestate ed aperte a diversa epoca dell'incubazione.

Gli innesti dell'albumina sugli strati nutritivi erano fatti allo scopo di notare la capacità vitale del parassita iniettato, dopo un periodo di incubazione delle uova, e nello stesso tempo l'albumina di queste uova veniva iniettata agli animali di reazione per saggiarne il potere patogeno dei microbii, dopo alcuni giorni dell'incubazione delle uova, conoscendo già prima dell'innesto il potere patogeno dei microbii.

L'animale di esperimento variava secondo la qualità dei microbii, e questi animali furono coniglio, cavia e pollo.

Se poi si apriva un uovo dal sesto giorno in poi dell'incubazione, allora si cominciava a raccogliere il liquido amniotico, e ciò si poteva fare dopo avere spogliato il sacco amniotico dal torlo e dall'albumina; questo fatto si poteva ottenere facilmente versando tutto il contenuto dell'uovo in una vasca con soluzione di sublimato, e qui sotto acqua si distaccava con pinzette l'albumina e poi con forbici si distaccava il torlo, restando così l'embrione avvolto nel suo sacco amniotico e con delicatezza veniva portato sopra una lastra di vetro, ove con una corrente di alcool veniva lavato all'esterno il sacco amniotico, e finalmente infiggendo un ago di siringa nel

sacco amniotico veniva aspirato il liquido, di cui si facevano preparati istologici, ed il restante liquido veniva seminato su sostrati nutritivi.

Altre volte non si versava l'embrione nella vasca contenente soluzioni di sublimato, ma si immergeva nel sacco amniotico, liberato dall'albumina circostante, un ago di siringa e si aspirava il liquido; ma con questo metodo non veniva tutto il liquido aspirato e perciò si preferiva il primo metodo.

I preparati e gli innesti del torlo si facevano nel seguente modo: dopo aver versato tutto il contenuto dell'uovo in una vasca coi soliti liquidi, facendo sì che non tutto il contenuto era coperto dal liquido ed allora dalla superficie libera del torlo (dall'albumina e dal liquido), si incideva la membrana vitellina per breve tratto e si prendevano frammenti di torlo con spatoline di platino, e questi frammenti venivano trapiantati sui sostrati nutritivi o con gli stessi si facevano preparati istologici; ma per essere sicuri che il liquido circostante non si versasse nel contenuto del torlo, la membrana vitellina dopo incisa veniva sollevata con pinzette dalla superficie del liquido.

I preparati del torlo, per ciascun uovo, non erano meno di cinque, nè più di dieci, e gli innesti su sostrati nutritivi non meno di quattro per uovo.

L'embrione contenuto nel sacco amniotico veniva portato su lastre sterilizzate e là veniva liberato dalle sue membrane con strumenti sterilizzati, e poi trasportato su altre lastre veniva diviso in frammenti per essere disseminato sui sostrati nutritivi, e tutto ciò si faceva dal quarto all'ottavo o nono giorno d'incubazione.

Dal nono o decimo giorno d'incubazione per l'embrione cambiava la tecnica, restante invariata quella per la raccolta dell'albumina, torlo e liquido amniotico: veniva aperta la cavità addominale dell'embrione, e tolto il fegato con pinzette sterilizzate veniva trasportato su sostrati nutritivi; così operavasi ancora pel cuore e cervello ed il contenuto dello stomaco: del solo fegato a quest'epoca si facevano preparati istologici per strisciamenti su vetrini e non meno di dieci per embrione.

Dal nono giorno in poi dell'incubazione nello stomaco si trovava un contenuto di aspetto mucoso con uno zaffo puntiforme tinto di bile, il quale zaffo compariva al nono giorno e scompariva tra il sedicesimo e diciassettesimo giorno dell'incubazione; ma verso il quattordicesimo giorno il contenuto dello stomaco cessava di essere di aspetto mucoso ed era di aspetto lattiginoso e coagulato.

Dal dodicesimo giorno dell'incubazione il contenuto dello stomaco non solamente era trapiantato sui sostrati nutritivi, ma dello stesso contenuto si facevano preparati microscopici per strisciamento ed il numero variava a secondo la quantità del contenuto; così da dieci a venti lastre per embrione, e da due a quattro tubi d'innesto, mentre dal fegato si facevano sempre quattro tubi d'innesto a qualunque epoca venisse aperto l'embrione dal nono giorno in poi.

Dal sedicesimo al ventesimo giorno d'incubazione si è potuto raccogliere il contenuto cloacale e farne degli innesti e dei preparati istologici; il liquido era di aspetto sierio-mucoso, che si raccoglieva da una incisione fatta sulla parete anteriore della cloaca ed ancora qui il numero dei preparati variava a secondo la quantità del contenuto.

Tra il sedicesimo ed il ventunesimo giorno d'incubazione si poteva aprire il cuore ed aspirare una dose di sangue per farne preparati ed innesti su sostrati nutritivi.



Per fare dei preparati dalle membrane degli embrioni si raccoglieva l'aja vascolosa e l'embrione dalle prime 24 alle 36 ore dell'incubazione e da quest'epoca in su la sola aja vascolosa a scopo di trovare i microbii nei vasi sanguigni; i preparati si facevano nel seguente modo: si toglieva la membrana vitellina rasentando i vasi periferici della aja vascolosa, sotto acqua la membrana vitellina si distaccava meglio con pinzette e si distendeva allora l'aja vascolosa privata della membrana vitellina su lastre porta oggetti, dove era indurita e fissata dall'alcool, e poi veniva colorata per le ricerche dei microbii.

Riusciva più facile distendere la membrana della vescica allantoide e di quest'ultima per alcuni embrioni si facevano vari preparati.

Verso il diciottesimo e ventesimo giorno d'incubazione si potevano fare ancora preparati e colture dalla milza.

La colorazione dei preparati fatti per strisciamento su lastre, veniva eseguita dopo che gli stessi erano essiccati alla lampada e fissati nell'alcool, ed il metodo di colorazione variava a secondo la qualità del parassita innestato.

Dal sedicesimo al ventesimo giorno d'incubazione, furono fatti tagli microscopici del fegato dell'embrione e colorati per la indagine dei microbii.

Agli animali di controllo non solamente fu innestata l'albumina delle uova infettate, ma ancora il fegato e lo stomaco dell'embrione.

Dal sesto al decimo giorno d'incubazione fu innestato l'embrione intero all'animale di controllo, dal dodicesimo al ventunesimo giorno in poi fu innestato isolatamente per ciascun animale il fegato, lo stomaco e qualche rarissima volta ancora il cervello.

Tutte queste numerose prove di controllo ebbero il duplice scopo di costatare la presenza dei microbii negli organi, il grado loro di virulenza e la quantità degli stessi raccolta in ciascun organo di embrione, la cui dose era capace di uccidere un animale di controllo, mentre l'embrione sopravviveva.

Si fecero numerosi esperimenti di controllo, non per un lusso sperimentale, ma perchè era necessario di sapere se esisteva il microbio nei tessuti dell'embrione, e se conservava il suo potere patogeno; poichè si trattava di misurare non solo l'azione dell'embrione sui microbii contenuti nei suoi tessuti, ma ancora quella sul sostrato nutritivo comune all'embrione ed ai microbii (albumina), dove i batterii per qualche tempo restavano, (se innestati a principio di incubazione), prima di penetrare nei tessuti dell'embrione, perchè come appresso si vedrà prima del nono giorno non penetravano nei tessuti embrionali i microbii.

Dalle leggi dell'incubazione delle uova si sa, che l'albumina cambia di composizione chimica durante lo sviluppo dell'embrione, da insolubile diviene solubile, ed acquista sotto l'influsso della vita dell'embrione le qualità di una sostanza albuminoide peptonizzata, ed aumentano i peptoni in ragione diretta, che progredisce lo sviluppo dell'embrione.

I microbii che si ponevano nell'albumina, erano eminentemente aerobii; ora attraverso il guscio dell'uovo penetra dell'ossigeno, ma questo è fissato dall'embrione in sviluppo, quindi la relativa mancanza dell'ossigeno poteva essere di danno alla vita dei microbii innestati nell'albumina, e non si poteva venire alla conclusione, se la distruzione dei microbii era dovuta al mezzo nutritivo divenuto inadatto (albumina) ov-

vero all'azione della vita dell'embrione, che come modifica l'albumina, così poteva ancora modificare la forma e della vita dei microbii nell'albumina stessa contenuti.

A togliere tutti questi dubbi furono fatte una serie di ricerche sul modo come si comportavano i microbii innestati nell'albumina semplice, su quella fecondata ed incubata con o senza forte scambio di ossigeno.

I microbii, come sopra si è detto, furono quelli delle due varietà di tubercolosi (pollo, mammifero), del carbonchio, del Friädländer e del barbone, e perciò solamente intorno a questi furono fatte le ricerche.

**Carbonchio.** — In una serie di tubi sterilizzati si versò dell'albumina, con tutte le cautele asettiche, raccolta dalle uova di recente emesse dalle galline, ed in detti tubi poi venne innestato il bacillo del carbonchio e posto alla stufa a 37°.

L'esame dei tubi fu fatto dopo 5-10-15-20-25 giorni dall'innesto; non solo non fu trovato sviluppo di bacilli, ma quelli innestati erano diventati granulosi spezzettati e rigonfiati agli estremi.

Ogni volta che fu esaminato un tubo, il residuo dell'albumina fu innestato alle cavia, le quali morirono di carbonchio; ciò dimostra che se sull'albumina comune muore il bacillo del carbonchio, non muore la sua spora.

In una serie di tubi sterilizzati fu versata dell'albumina resa liquida dall'azione dell'embrione, raccolta ancora con tutte le cautele asettiche, e poi i tubi vennero innestati con bacillo di carbonchio e messi in stufa a 37°.

Dopo 5-10-15-20-25 giorni dall'innesto furono esaminati i tubi, e si riscontrò un abbondante sviluppo di bacilli, e le cavia, che con queste colture furono innestate, morirono tutte di carbonchio.

Le uova nelle quali si era fatto sviluppare l'embrione, al quinto giorno d'incubazione furono sottratte dalla stufa, e fatto morire l'embrione, tenendo le uova per 48 ore all'ambiente, furono innestate con bacilli di carbonchio e mantenute nella stufa a 25°, avendo prima chiuso il piccolo forame dell'innesto con ceralacca; dopo 5-10-15 giorni furono aperte e si riscontrò un abbondante sviluppo di bacilli del carbonchio patogeni per le cavia.

**Colera di pollo.** — In una serie di tubi sterilizzati fu versata dell'albumina raccolta dalle uova di galline appena emesse, ed in detti tubi fu fatto l'innesto del bacillino del colera di pollo e poi tenuti alla stufa a 37° per 5-10-15-20 giorni; all'analisi di detti tubi non si riscontrò sviluppo del bacillo, ma restò patogeno pel coniglio, il quale morì dopo 48 ore dall'innesto di dette albumine.

In una serie di tubi sterilizzati fu versata dell'albumina raccolta dalle uova, le quali contenevano embrioni viventi, e poi furono questi tubi innestati col bacillo del colera di pollo e furono tenuti alla stufa a 37° per 5-10-15-20 giorni; dopo quest'epoca si riscontrò abbondante sviluppo del bacillo, il quale riuscì patogeno pel coniglio, che venne innestato con dette albumine riscontrando nel sangue di questo animale abbondanti bacilli dopo la rispettiva morte.

Le uova, nelle quali si era già sviluppato l'embrione fino al quinto giorno d'incubazione, furono sottratte dalla stufa e fattone morire l'embrione, tenendo le uova alla temperatura dell'ambiente per 48-72 ore, dopo furono innestate col bacillo del colera di pollo e poi rimesse in stufa a 25°, (dopo aver chiuso il forame dell'in-

nesto con ceralacca) e tenutevi per 5-10-15 giorni, e nel fare l'esame delle stesse si rinvenne abbondante sviluppo di bacilli del colera di pollo e sempre patogeni pel coniglio.

Se poi si faceva un'aggiunzione di peptone alle albumine raccolte dalle uova appena emesse dalle galline, allora queste albumine innestate col bacillo del carbonchio e con quello del colera di pollo divenivano un terreno opportuno per lo sviluppo di questi bacilli, tenendoli per 48-72 ore alla temperatura di 37°.

**Bacilli del barbone e di Friädländer.** — Le ricerche fatte su questi due bacilli somigliano in parte a quelle del colera di pollo e del carbonchio intorno alle diverse qualità di albumina, e perciò non si riferiscono; ma alcuni particolari intorno a questi bacilli saranno riferiti nel capitolo speciale in rispetto al loro modo di coltivarsi sulle albumine.

**Tubercolosi dei Gallinacei.** — In tubi sterilizzati fu versata dell'albumina di uova di recente emessa dalle galline e tenuti a 37° per alcuni giorni, per notare se vi era inquinamento, e dopo questo tempo furono innestati con bacilli della tubercolosi di gallinacei e rimessi di nuovo a 37°.

Il bacillo dopo quattro settimane conservava la sua regolare forma e le colonie di bacilli trapiantate non fecero notare caratteri di estensione in superficie e profondità.

Da uova con embrioni viventi fu raccolta dell'albumina e versata con tutte le cautele asettiche in tubi sterilizzati e messi a 37° per otto giorni; dopo questo tempo, sicuro che non erano stati inquinati, furono innestati con bacilli della tubercolosi di pollo e rimessi a 37°.

In tutti questi tubi, dopo 20-30-40 giorni dall'innesto si notò una moltiplicazione del bacillo e sulla superficie liquida albuminosa si notava una pellicola fatta di bacilli.

Furono prese delle uova e furono innestate con bacilli tubercolari, e messe ad incubare a 39°, alcune furono aperte dopo 10 giorni ed altre dopo 15, e tutte contenevano l'embrione vivente; l'esame dell'albumina non solo fece notare scarsi bacilli, ma di aspetto granuloso.

Brandelli di queste albumine contenenti bacilli così modificati nella loro forma furono innestati su siero di sangue coagulato, e dopo tre settimane si ebbe uno sviluppo rigoglioso di bacilli.

Altre uova al decimo ed al quindicesimo giorno d'incubazione, contenenti embrioni viventi furono sottratte dalla stufa, fattone morire l'embrione tenendole per 72 ore all'ambiente, dopo furono innestate con bacilli tubercolari col solito metodo e rimesse alla stufa a 37°, dopo tre settimane dall'innesto furono aperte e si riscontrò in esse il bacillo sotto la sua regolare forma ed abbondante, perchè si era moltiplicato e non aveva subito nessuna modificazione nella sua forma, essendo morto l'embrione.

In uova innestate a principio di incubazione, nelle quali erano morti gli embrioni verso il settimo giorno, ed aperti al ventunesimo si trovarono abbondanti bacilli tubercolari, ciò che non si verificava nelle uova di quest'epoca con embrioni viventi.

Le uova le quali furono innestate a principio d'incubazione, ed aperte al quindicesimo giorno per un piccolo forame, da cui si sottrasse un brandello di albumina, la quale

esaminata non presentava bacilli, poichè queste uova, con l'embrione vivente non presentavano dopo 15 giorni nell'albumina bacilli moltiplicati, queste uova poi furono tenute fuori stufa per farne morire l'embrione, e dopo 72 ore furono di nuovo rimesse in stufa a 37° ed aperte dopo 15 giorni, ed in quest'epoca si trovarono invece abbondanti bacilli.

Tutte queste prove fanno rilevare, che ancora quando vi sia scarso scambio di ossigeno nell'albumina, purchè essa sia modificata, peptonizzata dall'embrione, allora solamente il bacillo della tubercolosi dei gallinacei si sviluppa sull'albumina, però dopo la morte dell'embrione, ciò che non avviene colla presenza dell'embrione vivente, quantunque l'albumina sia peptonizzata.

**Tubercolosi dei Mammiferi.** — In una serie di tubi fu versata con tutte le cautele asettiche dell'albumina di uova di recente raccolte, e tenuti alla stufa per 8 giorni a 37°; assodato che in detti tubi non vi era inquinamento, furono innestati con bacilli della tubercolosi dei mammiferi e di nuovo rimessi a 37° ed esaminati dopo 5-15-30-40-60-90 giorni.

Dopo cinque giorni il bacillo conservava la sua forma, ma invece di prendere il colore violetto intenso della genziana, prendeva un colore rosso-viola.

Dopo 15 giorni alcuni bacilli presentavano il centro loro scolorato e gli estremi invece colorati, altri bacilli invece regolari nella forma, ma prendevano il color rosso-viola.

Dopo 30 giorni presentavano i bacilli gli estremi colorati, molti di questi estremi avevano la forma sferica, ed alcune di queste sfere erano libere, staccate dal bacillo; altri bacilli non prendevano più il color violetto, erano divenuti sottili e con la tendenza a fondersi fra loro in masse amorfe.

Dopo 40 giorni tutti i bacilli contenevano masse sferiche, le sole colorabili, mentre il resto del bacillo restava incolore e non ben conservato nella sua forma.

Dopo 60 giorni tutti i bacilli erano scolorati, deformati, e le forme sferiche solamente colorate, ma abbondanti e libere.

Dopo 90 giorni al posto dei bacilli si trovava una massa amorfa, in alcuni punti filamentosa in mezzo alla quale si vedevano delle masse sferiche colorate in violetto.

La cavia innestata coll'albumina, raccolta dopo 30 giorni, la quale conteneva bacilli e forme sferiche, morì dopo un mese e mezzo di tubercolosi.

La cavia innestata con l'albumina tenuta in stufa per 90 giorni, contenente solamente forme sferiche e tutti i bacilli distrutti, morì egualmente dopo un mese e mezzo di tubercolosi.

Questi fatti sperimentali sulla cavia fanno pensare che restano le forme durate del bacillo della tubercolosi nei terreni inadatti allo sviluppo dello stesso, e queste forme sono rappresentate dalle così dette forme sferiche, giacchè il bacillo in questi casi subisce la fase involutiva per inadattato terreno.

In una serie di tubi con tutte le cautele asettiche fu riversata albumina, raccolta da uova con embrioni viventi, e furono innestati con bacilli tubercolari, dopo che si notò che essi non erano inquinati, tenuti per alcuni giorni alla stufa a 37°.

Questi tubi contenenti albumina liquida peptonizzata dall'embrione ed innestati con bacilli tubercolari furono tenuti alla stufa a 37° ed aperti dopo 15-40-60-90 giorni.

Dopo 15 giorni il bacillo era ben conservato.

Dopo 40 giorni i bacilli presentavano delle forme piuttosto lunghe, con protoplasma granuloso e colorabile.

Dopo 60 giorni i bacilli erano abbondanti e ben conservati.

Dopo 90 giorni sull'albumina si trovarono delle scaglie fatte di bacilli, colorabili e perciò si può parlare della loro moltiplicazione.

Coll'albumina di questi tubi tenuti per 30 giorni alla stufa fu innestata una cavia, la quale morì dopo un mese di tubercolosi.

Le uova, nelle quali furono fatti prima innesti di bacilli tubercolari e poi messe ad incubare, furono sottratte dalla stufa dopo cinque giorni, e fattone morire l'embrione, tenendo le uova all'ambiente per 48 ore, furono di nuovo messe in stufa a 37°; finalmente dopo 20 e 30 giorni furono aperte e si ebbero dalle stesse i seguenti risultati:

Dopo 20 giorni vi erano pochi bacilli e ben conservati, alcuni più piccoli, ma tutti colorati.

Dopo 30 giorni il corpo del bacillo era completamente distrutto, si riconosceva appena qualche traccia di protoplasma e le solite forme sferiche.

Altre uova innestate con bacilli tubercolari furono sottratte dalla stufa dopo quindici giorni di incubazione, e fattone morire l'embrione all'ambiente, furono rimesse in stufa a 37° ed aperte dopo 20 e 30 giorni.

Nell'uno e nell'altro caso si trovarono bacilli non colorabili e forme sferiche libere o piccolissimi bacilli.

Da queste ricerche risulta, che l'albumina semplice con abbondante ossigeno e l'albumina modificata dall'embrione con scarso ossigeno è un terreno poco opportuno per lo sviluppo del bacillo della tubercolosi dei mammiferi, tutto l'opposto dell'albumina modificata dall'embrione e con abbondante ossigeno.

In generale posso dire, che gli embrioni fatti morire ad arte e tenuti nelle uova per molto tempo in stufa erano ben conservati, o leggermente essiccati, ciò che dimostra, che in tutte queste manipolazioni non vi erano stati inquinamenti da bacilli della putrefazione.

In base a queste ricerche intorno all'influenza esercitata dai sostrati nutritivi circondanti l'embrione (albumina) sui microbii, io mi sono messo nel caso di potere apprezzare quali erano le modificazioni subite da questi ultimi nella loro resistenza vitale, nel potere di moltiplicazione e nel potere patogeno sotto l'influsso della vita dell'embrione, e quali poteri scambievoli potevano esercitare l'embrione sui microbii e questi su quello.

E per potere tradurre in conclusioni generali intorno al modo di comportarsi dei microbii adoperati sull'albumina semplice e su quella modificata dall'embrione io posso dire a questa maniera:

1° Che l'albumina semplice non permette lo sviluppo del bacillo dell'antrace, del colera di pollo, del barbone, di Friadländer, della tubercolosi dei mammiferi e dei gallinacei, anche in presenza di molto ossigeno; anzi l'albumina sotto questa forma agisce come sostrato inerte, sul quale alcuni microbii muoiono o subiscono fasi regressive, senza però che le loro forme durature perdino il loro potere patogeno.

2° Che l'albumina modificata dall'azione dell'embrione in contatto di molto ossigeno è un terreno opportuno allo sviluppo dei microbii sopraccennati.

3° Che l'albumina modificata dall'embrione è ancora un buon terreno di nutrizione per tutti i sopraccennati microbii con scarso ossigeno, tranne pel bacillo della tubercolosi dei mammiferi.

4° Che la stessa albumina modificata dall'embrione, presente e vivente, riesce invece un terreno non propizio per lo sviluppo e per la resistenza vitale dei microbii sopraccennati.

## CAPITOLO I.

### Tubercolosi di pollo.

In tutti questi esperimenti era da studiarsi il modo come si comporta il bacillo nell'albumina delle uova innestate a diverse epoche dell'incubazione, il meccanismo di penetrazione del bacillo nei tessuti embrionali, le alterazioni, che eventualmente può subire il bacillo nella sua forma e nel suo potere patogeno, dopo penetrato nei tessuti dell'embrione, le rispettive alterazioni dei tessuti embrionali sotto l'azione dei bacilli; inoltre il modo di comportarsi dell'embrione venuto a schiusa coi bacilli incorporati, rispetto a pulcini nati da uova sane, ovvero ai polli adulti sottoposti alla stessa infezione tubercolare.

Questi sono gli esperimenti fondamentali da eseguirsi per ciascuna infezione, ma un'altra serie di esperimenti sono stati eseguiti, perchè furono determinati dai fatti riscontrati nello studio dell'infezione embrionale, non prima previsti e questi esperimenti suppletori furono fatti a scopo di avere la giusta interpretazione delle cose riscontrate durante la ricerca.

Infatti questi esperimenti complementari vengono sempre eseguiti dopo una serie di considerazioni sulle cose osservate.

La molteplicità degli esperimenti porta una classifica degli stessi, e per non generare confusioni nel descriverli, li dividerò in serie ed in categorie, le quali sono comprese nella serie, e per ciascuna serie e categoria viene determinato il numero degli esperimenti.

### La tubercolosi dei polli adulti.

Il pollo adulto soffre un'affezione cronica tubercolare, la quale si localizza a preferenza nel fegato, nella milza, nella cavità addominale e nell'intestino, rara è invece nel polmone e nei reni: questa affezione è fatta da noduli ora grossi ed ora miliari, determinati da un bacillo, che per grandezza, forme e reazione alle sostanze coloranti si avvicina di molto a quello della tubercolosi dei mammiferi; e questa somiglianza

ha fatto per molto tempo confondere il bacillo della tubercolosi del pollo con quella dei mammiferi.

Mentre il pollo adulto non è capace di prendere la tubercolosi dei mammiferi, cosa da me assodata fino dal 1887, pure non pertanto a quell'epoca Koch, Ribert, Cornill, Mollereau, Nocard parlarono di tubercolosi dei polli, contratta con la tubercolosi proveniente dai mammiferi.

Posteriormente alle mie ricerche, Rivolta, Straus, Vortz, Martin constatarono che realmente il pollo adulto non soffre la tubercolosi dei mammiferi sia per inoculazione, che per ingestione.

I casi spontanei di tubercolosi di pollo erano realmente veri, ma vi era un disaccordo tra l'osservazione e l'esperimento.

Mentre la cavia difficilmente soffre spontaneamente la tubercolosi dei mammiferi, essa invece è suscettibile all'innesto della stessa; il pollo all'opposto soffre la sua tubercolosi spontanea, ma è refrattario all'innesto della tubercolosi dei mammiferi.

Nel 1888-89 per la prima volta potei stabilire, per mezzo di esperimenti sugli embrioni e per mezzo dei caratteri biologici, che il bacillo della tubercolosi dei gallinacci si differenzia da quello dei mammiferi.

Il prof. Rivolta in quell'epoca aveva notato l'interessante fatto, che innestando una gallina con tubercolosi proveniente da altra gallina, l'innesto attecchiva, mentre se questa tubercolosi di pollo veniva innestata ad una cavia, questa aveva reazione locale, ma non tubercolosi generale, diversamente di quanto avveniva, se la cavia era innestata con tubercolosi dei mammiferi.

Dopo ciò dalle mie ricerche sulla biologia del bacillo della tubercolosi di pollo in confronto a quella dei mammiferi e dai numerosi miei esperimenti con le colture pure di bacilli della tubercolosi di pollo, non che dalle ricerche sperimentali del Rivolta si poté stabilire, che tra la tubercolosi di pollo e quella dei mammiferi esiste una differenza manifesta.

Questa differenza è stata posteriormente riconosciuta dallo stesso Koch, che prima aveva stabilito la unità della causa delle diverse forme di tubercolosi dei polli e dei mammiferi, e da altri ricercatori ancora, Straus, Gamăleia, i quali divisero le mie opinioni ritornando sullo studio della biologia del bacillo della tubercolosi di pollo.

Le indagini ulteriori di altri ricercatori intorno allo stesso argomento hanno svelati particolari, ma non hanno potuto distruggere il fatto fondamentale, che per caratteri biologici e per indagini sperimentali il bacillo della tubercolosi dei mammiferi si differenzia da quello della tubercolosi di pollo, e sono venuti alla stessa mia conclusione generale, che i due bacilli sono delle varietà di un genere unico.

Per le ricerche propostemi intorno alla reazione dell'embrione verso i batterii patogeni, la tubercolosi di pollo si presta molto bene per lo studio di una affezione cronica attraverso l'embrione.

Numerose ricerche ho eseguito intorno a questo bacillo sugli embrioni per vari anni, ed ora credo di esporli con tutti i particolari, ciò che in altre circostanze non ho creduto fare, perchè non stimavo complete le mie ricerche e perciò diedi i risultati sotto forma di note riassuntive.

## PRIMA SERIE DI ESPERIMENTI.

*Lo sviluppo dell'embrione sotto l'influsso dei bacilli tubercolari  
e l'azione dell'embrione sui bacilli stessi.*

Assodato che l'albumina modificata dall'embrione è terreno opportuno allo sviluppo del bacillo della tubercolosi dei gallinacei, si volle sapere come si comportava l'embrione, nella cui albumina si contenevano bacilli tubercolari, nelle diverse epoche dell'incubazione e di sviluppo dell'embrione istesso: variando la dose dei bacilli, si volle sapere ancora le evoluzioni progressive e regressive, che il bacillo poteva subire secondo i siti ove esso si trovava, se nei sostrati nutritivi o nei tessuti dell'embrione, cioè albumina, torlo, liquido amniotico, stomaco, fegato, bile, contenuto intestinale, sangue, cervello e milza, e tutto ciò potevasi rilevare, sia con preparati istologici, sia per mezzo delle colture, sia coll'innesto di queste parti agli animali di reazione.

Una coltura ben sviluppata di tubercolosi di pollo, patogena pel pollo adulto e da poco tempo ottenuta da animale tubercolotico, fu sciolta in 20 cc. cubici di brodo e tutte le volte, che si è usata l'iniezione nelle uova, la coltura è stata sempre sciolta in questa quantità di brodo.

Una serie di uova, di recente raccolte da un pollaio, fu innestata, per ogni uovo,  $\frac{2}{10}$  di cc. di detta soluzione e si misero ad incubare in stufa a 39°.

In questa serie di esperimenti furono fatte delle ricerche preliminari sul modo di stare e della distribuzione del bacillo iniettato nell'albumina circondante il torlo.

Con ripetuti esami istologici, quando l'albumina era ancora densa, il bacillo si riscontrò a preferenza nella sezione dell'albumina del piccolo polo dell'uovo, quando invece l'albumina, per effetto dell'azione dell'embrione era divenuta liquida, si riscontrò ancora la presenza del bacillo verso l'equatore dell'uovo.

Prima di fare la iniezione delle uova si esaminò la forma del bacillo delle colture, e ciò per metterla in raffronto con le modificazioni, che esso subiva nell'albumina e nei tessuti dell'embrione, a seconda dello sviluppo di questo essere.

Inoltre fu iniettato un pollo adulto colla stessa dose iniettata per uovo, per notare non solo il potere patogeno del bacillo, ma il decorso della tubercolosi nel pollo adulto in confronto di ciò, che poteva avvenire nei tessuti dell'embrione, o quando questo era divenuto pulcino.

Per ogni serie di esperimenti fu sempre adoperato un pollo di controllo, e perciò non ripeterò più questo fatto, solamente darò in ultimo l'elenco di tutti i polli adoperati contemporaneamente alle uova, ed il decorso della tubercolosi degli stessi, secondo la dose iniettata di bacilli nella loro cavità addominale o vena ascellare.

La morte in media dei polli iniettati fu dopo due mesi ed ancora prima.

Alcuni dei polli furono uccisi dopo 15 giorni dall'iniezione dei bacilli nella cavità addominale, e già a quest'epoca presentavano nel fegato e nel peritoneo tubercoli ben organizzati.



Osservazione I. — Dopo 48 ore di incubazione furono aperte due uova, l'embrione era in via di sviluppo; l'esame istologico dell'albumina fece riscontrare bacilli ben colorati ed alcuni più piccoli con la tendenza a prendere la forma sferica, ciò che non si riscontrò all'esame della coltura, che si adoperò per l'innesto, il bacillo nella coltura era ben conservato e della regolare forma e lunghezza.

Osservazione II. — Dopo 72 ore di incubazione si aprirono cinque uova con embrioni viventi, si riscontrarono scarsi bacilli nell'albumina, con predominio di forme sferiche.

Osservazione III. — Dopo quattro giorni si aprirono due uova con embrioni viventi; si riscontrarono scarsi bacilli nell'albumina, invece predominavano le forme sferiche, colorabili, e dello spessore del diametro trasversale del bacillo, ed ancora più piccole.

Osservazione IV. — Dopo quattro giorni si aprirono due uova con embrione vivente; scarsi erano i bacilli nell'albumina e fortemente granulosi e molti di questi bacilli prendevano l'aspetto di piccoli cocci.

L'albumina di queste uova venne trapiantata su sostrati nutritivi (siero di sangue coagulato e glicerinato) e dopo 15 giorni si notarono delle colonie, i cui bacilli avevano la comune forma e non si riscontrarono più le forme sferiche trapiantate.

Restarono sterili invece tutte le colture fatte col liquido amniotico, come pure quelle fatte cogli embrioni.

I preparati dell'aja vascolare non presentarono bacilli nei loro vasi sanguigni, nè le forme sferiche dei bacilli contenuti nell'albumina.

Osservazione V. Dopo sei giorni si aprirono dodici uova con embrione vivente, scarsi si trovarono i bacilli nell'albumina e fortemente granulosi e forme libere come cocci.

L'innesto dell'albumina su siero di sangue diede colonie fatte di bacilli con regolare forma.

Restarono sterili le colture del liquido amniotico e dei tessuti degli embrioni.

Nell'aja vascolare non si riscontrarono bacilli o forme cocciche nei rispettivi vasi sanguigni.

Osservazione VI. — Dopo sette giorni si aprirono sei uova con embrioni viventi, nell'albumina si riscontrarono solamente forme sferiche e non bacilli; le colture dell'albumina diedero colonie di bacilli, restarono sterili quelle del liquido amniotico e dei tessuti dell'embrione.

Osservazione VII. — Dopo otto giorni si aprirono sette uova con embrione vivente, nell'albumina si riscontrarono scarsi bacilli, fortemente granulosi e molte forme sferiche.

L'innesto dell'albumina sui sostrati nutritivi diede colonie di bacilli, sterili restarono le colture del liquido amniotico, del torlo, e dei tessuti dell'embrione.

I preparati dell'aja vascolare non fecero riscontrare nei vasi sanguigni nè bacilli, nè forme sferiche.

Una gallina innestata coll'albumina di un uovo con embrione vivente, nella cavità addominale, morì dopo due mesi di tubercolosi.

Una gallina venne innestata nella cavità addominale coll'embrione vivente; dopo quattro mesi venne uccisa e non si riscontrò traccia di tubercolosi.

Osservazione VIII. — Dopo nove giorni si aprirono sei uova con embrioni viventi.

L'esame dell'albumina fece rilevare bacilli fortemente granulosi e forme sferiche libere.

L'innesto del contenuto dello stomaco e del cervello restarono sterili, all'opposto l'innesto del fegato sui sostrati nutritivi diede sviluppo di qualche colonia di bacilli tubercolari, come l'albumina istessa innestata diede sviluppo di colonie di bacilli, all'opposto restarono sterili le colture del torlo e del liquido amniotico.

Osservazione IX. — Dopo dieci giorni si aprirono sei uova con embrione vivente.

L'innesto dell'albumina di un uovo nella cavità addominale di un pollo lo rese tubercoloso e morì dopo due mesi.

L'intero embrione fu innestato nella cavità addominale di un pollo, che ucciso dopo quattro mesi, fu trovato sano.

L'esame dell'albumina fece notare scarsi bacilli granulosi e molte forme sferiche libere.

Restarono sterili le colture del liquido amniotico, del torlo, del cervello, del cuore, si ebbero colture invece dal fegato, dal contenuto dello stomaco e dall'albumina.

L'esame istologico del fegato non fece riscontrare bacilli, ma invece forme sferiche, simili a quelle riscontrate nell'albumina.

Osservazione X. — Dopo undici giorni si aprirono quattro uova con embrioni viventi. Nell'albumina si riscontrarono molte forme sferiche e qualche bacillo granuloso; nell'esame del fegato si notarono egualmente forme sferiche.

L'innesto dell'albumina e del fegato diedero colonie di bacilli, all'opposto restarono sterili quelli del torlo, del liquido amniotico e del contenuto dello stomaco.

Osservazione XI. — Dopo dodici giorni in quattro uova si trovò l'embrione vivente; nell'albumina vi erano forme sferiche libere, come pure nei preparati del fegato.

Le colture dell'albumina, del fegato e del contenuto dello stomaco riuscirono fertili, invece sterili furono quelle del torlo e del liquido amniotico.

Osservazione XII. — Dopo tredici giorni si aprirono due uova con embrioni viventi; nell'albumina vi era qualche bacillo granuloso e molte forme sferiche libere, come pure nel fegato.

La coltura del fegato, dell'albumina e del contenuto dello stomaco furono fertili, sterili invece quelle del torlo e del liquido amniotico.

Osservazione XIII. — Dopo quattordici giorni in tre uova l'embrione era vivente; nell'albumina e nel fegato si riscontrarono semplicemente forme sferiche. Il contenuto dello stomaco abbondante e di aspetto caseoso conteneva bacilli fortemente granulosi.

L'innesto dell'albumina, del fegato, e dello stomaco, della milza e del torlo furono fertili, sterili restarono invece quelle del liquido amniotico.

Osservazione XIV. — Dopo quindici giorni si aprirono tre uova con embrioni viventi; nell'albumina, fegato e contenuto dello stomaco si contenevano forme sferiche. La coltura dell'albumina, del fegato, del contenuto dello stomaco e del torlo fu fertile, sterile invece quella del liquido amniotico.

L'albumina di un uovo fu innestata ad una gallina nella cavità addominale e dopo due mesi circa morì di tubercolosi.

Il fegato di un altro embrione fu innestato ad un altro pollo nella cavità addominale, il quale egualmente dopo due mesi morì di tubercolosi.

Osservazione XV. — Dopo sedici giorni si notò l'embrione vivente in tre uova e non si fecero ricerche.

Osservazione XVI. — Dopo diciassette giorni si notò egualmente, che l'embrione era vivente e non si fecero ricerche.

Osservazione XVII. — Dopo diciotto giorni in due uova l'embrione era vivente, nell'albumina vi erano molte forme sferiche, e qualche bacillo granuloso, nel fegato si riscontrarono solamente forme sferiche, lo stesso reperto fu trovato nello stomaco.

Le colture del fegato, dell'albumina e contenuto dello stomaco riuscirono fertili, sterili restarono le colture del cervello, del cuore.

L'albumina di un uovo fu innestata nella cavità addominale di un pollo, il quale dopo circa due mesi morì di tubercolosi.

Il fegato di un embrione fu innestato nella cavità addominale di un altro pollo, il quale dopo un mese morì di tubercoli.

Osservazione XVIII. — Dopo diciannove giorni in due uova l'embrione era vivente; nell'albumina, nel fegato e nel contenuto dello stomaco si riscontrarono solamente forme sferiche.

La coltura del fegato, dell'albumina e del contenuto dello stomaco riuscirono fertili.

Osservazione XIX. — Dopo venti giorni in due uova si trovò l'embrione vivente, nel fegato, nell'albumina e nel contenuto dello stomaco si trovarono solamente forme sferiche.

Ancora nei tagli microscopici del fegato si trovarono forme sferiche contenute nei vasi sanguigni e propriamente nelle cellule endoteliali dei capillari.

Le colture dello stomaco e del fegato riuscirono fertili.

## SECONDA SERIE DI ESPERIMENTI.

### *Epoca della vita dell'embrione in cui avviene la penetrazione del bacillo nei suoi tessuti attraverso i vasi sanguigni della vescica allantoide.*

Dai fatti sopra esposti si viene alla conclusione, che prima del nono giorno dell'incubazione nei tessuti dell'embrione non si riscontra il bacillo della tubercolosi od il suo equivalente, sotto forma sferica o di cocco, e che dal quindicesimo giorno in poi si trova raccolta tanta quantità di microbii nel fegato dell'embrione; che se detto fegato viene innestato nella cavità addominale di un pollo adulto, questo pollo muore di tubercolosi, pur potendo continuare l'embrione di altro uovo il suo sviluppo sotto queste condizioni fino a schiusa.

Dagli esperimenti esposti si ricavava ancora il fatto, che il bacillo tubercolare sotto l'influsso dell'azione dell'embrione nell'albumina subiva la modificazione in forma di cocco.

Ora il non aver trovato il bacillo nei tessuti dell'embrione od il suo equivalente sotto forma di cocco prima del nono giorno dell'incubazione, non significava, che prima di que-

st'epoca il bacillo nei tessuti dell'embrione non fosse penetrato; potrebbe darsi il caso, che la grande attività formativa dei primi stadi embrionali, quando gli organi non sono arrivati alla loro regolare costituzione, questa grande attività degli elementi cellulari poteva avere il potere di distruggere il bacillo od il suo equivalente.

Per risolvere questo problema si volle innestare ad una serie di uova, che si trovavano al settimo giorno d'incubazione la solita soluzione di bacilli nella proporzione di  $\frac{2}{10}$  cc. per uovo, quando il sacco amniotico è già saldato, l'aja vascolare molto sviluppata e la vescica allantoide comincia già a trovarsi in contatto dell'albumina, condizione quest'ultima molto buona per l'assorbimento del bacillo dall'albumina, quando già al sesto giorno nell'aja vascolare non si erano trovati bacilli.

Osservazione I. — Tre uova furono aperte dopo tre ore dall'innesto dei bacilli; fu fatto l'innesto degli embrioni sui sostrati nutritivi, questi restarono sterili.

Osservazione II. — Tre uova furono aperte dopo sei ore; l'innesto dell'embrione sui sostrati nutritivi restò sterile.

Osservazione III. — Dopo 24 ore si aprirono cinque uova con embrioni viventi, i quali vennero innestati sui sostrati nutritivi, come pure fu raccolto il liquido amniotico e coltivato, ma tutte le colture restarono sterili.

I preparati delle membrane vascolari non fecero riscontrare bacilli nei loro vasi.

Osservazione IV. — Dopo 48 ore, nono d'incubazione, si aprirono tre uova con embrioni viventi; nell'albumina si trovarono bacilli e forme sferiche.

L'innesto dell'embrione su sostrati nutritivi diede delle colture di bacilli, mentre restò sterile il liquido amniotico coltivato.

I preparati delle membrane vascolari non fecero sorprendere la penetrazione dei bacilli nei loro vasi.

### TERZA SERIE DI ESPERIMENTI.

#### *Forma sotto cui può penetrare il bacillo della tubercolosi nei vasi della vescica allantoide.*

Assodato il fatto, che prima del nono giorno nei tessuti dell'embrione non penetra il bacillo della tubercolosi, fatto dimostrato per mezzo di coltura, più che per mezzo di esame istologico, perchè con questo ultimo mezzo è più difficile l'osservazione dei bacilli o dei suoi equivalenti in forma di cocci, sorse il bisogno di sapere se mai il bacillo tubercolare per penetrare nei vasi dell'embrione abbia bisogno di subire prima delle modificazioni di forma; questo fatto era basato su ciò che ancora si era osservato in un'altra serie di ricerche intorno al bacillo del carbonchio, il quale bacillo non penetra nei vasi dell'embrione, ma invece la sua spora.

Ma d'altra parte l'aver trovato nello stomaco dell'embrione il bacillo tubercolare, il quale non penetra in questo organo per mezzo del liquido amniotico, ci fa pensare che il bacillo della tubercolosi colle sue solite qualità morfologiche possa penetrare nei vasi della vescica allantoide, semplicemente che nei tessuti embrionali (fegato a

preferenza) può subire ancora quelle modificazioni di forma, che subisce nell'albmina.

Ma si può rispondere a questa supposizione, che il bacillo non penetra nei vasi della vescica allantoide, che solamente sotto forma di cocco, e che il bacillo riscontrato nello stomaco dell'embrione perviene da parte del liquido amniotico e che se nelle nostre ricerche di coltura di questo liquido non è riuscito di coltivare il bacillo, questo poteva essersi depositato sulle pareti del sacco amniotico e non contenersi sospeso nel liquido, e ciò perchè colle nostre manovre cessavano le condizioni fisiche, perchè il bacillo potesse esser tenuto in sospensione nel liquido, come quando è inghiottito dall'embrione, e perciò il bacillo tubercolare penetra nei vasi della vescica allantoide solamente sotto forma di cocco e che il fegato sul bacillo non ha nessuna azione nelle modificazioni della sua forma.

Bisognava risolvere questa questione, che apparentemente sembrava oziosa, ma essa andava ben ponderata, perchè oltre a risolvere il modo e sotto quale forma posson passare i bacilli attraverso le membrane vascolari, quando i vasi sono sani, come può avvenire l'assorbimento dei bacilli da parte dei vasi placentali dei mammiferi; vi era da risolvere ancora la quistione più grave, cioè l'azione diretta dei tessuti dell'embrione sullo stesso bacillo; cioè se l'embrione sia capace di trasformare il bacillo in forma sferica e persino di distruggerlo, e finalmente era da assodare il fatto, se il bacillo penetra nello stomaco pel condotto biliare, dopo eliminato dal fegato, era dallo stesso stomaco trasformato in forme sferiche, poichè a fianco alle forme sferiche si trovarono bacilli di aspetto granuloso in questo organo.

Non è da maravigliarsi, che il bacillo possa pervenire dal fegato nello stomaco, quando noi sappiamo, che nei primi periodi di sviluppo il dotto caledoco sbocca nello stomaco e perciò lo zaffetto di bile si conteneva nello stomaco; ma gradatamente che sviluppasi il tubo intestinale, il dotto caledoco prende la sua regolare posizione nel duodeno e scompare la bile dallo stomaco.

Finalmente assodato il fatto, che il bacillo riscontrato nello stomaco perviene dal fegato, noi assodiamo che non solo lo stomaco è capace di modificare ulteriormente il bacillo nella sua forma, ma che è il bacillo dello stomaco, quello che passa nella cloaca e da qui nel liquido amniotico e non in senso contrario.

Per risolvere questi fatti furono eseguite una serie di ricerche.

#### CATEGORIA I.

A dieci giorni d'incubazione s'innestò una serie di uova con la solita soluzione di bacilli nella proporzione di  $\frac{2}{10}$  di cc. per uovo.

Osservazione I. — Dopo 24 ore, undicesimo dell'incubazione, gli embrioni erano viventi nelle uova.

L'innesto del liquido amniotico, del contenuto dello stomaco e del sangue del cuore restò sterile, invece fu fertile l'innesto del fegato.

All'esame istologico del fegato si trovarono forme sferiche, all'esame dell'albmina si trovarono forme sferiche e bacilli.

Nei vasi della vescica allantoide non riuscì di colpire la presenza di bacilli o delle forme sferiche.

Osservazione II. — Dopo 48 ore, embrioni viventi nelle uova.

I preparati dell'albumina fecero notare bacilli e forme sferiche, come ancora quelli dello stomaco e del fegato, nessuna forma bacillare o di sfera nella bile, nel sangue e nella milza.

I preparati della vescica allantoide non fecero sorprendere nei vasi sanguigni bacilli od i suoi equivalenti.

Restarono sterili le colture del liquido amniotico e della bile, fertili riuscirono invece quelle dell'albumina, del fegato e dello stomaco.

#### CATEGORIA II.

Dopo tredici giorni d'incubazione s'innestarono alcune uova con  $\frac{2}{10}$  cc. della solita soluzione di bacilli.

Osservazione I. — Dopo sei ore embrione vivente nelle uova. L'innesto del liquido amniotico restò sterile, l'innesto del contenuto dello stomaco e del fegato riuscì fertile.

L'esame istologico del fegato, del sangue del cuore, della milza e del fegato non fecero riscontrare nè bacilli, nè forme sferiche, perchè forse per la loro scarsità sfuggirono alla nostra indagine.

Nei vasi della vescica allantoide si trovarono bacilli nella loro regolare forma (fig. XVII), ciò che dimostra che a quest'epoca erano stati assorbiti e fissati nel fegato e nello stomaco.

Osservazione II. — Dopo 24 ore si aprirono delle uova con embrioni viventi.

Nell'albumina si osservarono bacilli ben conservati.

Nel fegato si trovarono forme sferiche e non bacilli.

Nello stomaco all'opposto si trovarono molti bacilli ben conservati nella loro forma.

Nel sangue del cuore non si trovarono bacilli.

Nella milza si trovarono forme sferiche e non bacilli.

Nei preparati della vescica allantoide non fu possibile sorprendere bacilli.

L'innesto del fegato, del liquido amniotico e del contenuto dello stomaco fu fertile, sterile l'innesto del sangue del cuore e del torlo.

#### CATEGORIA III.

Dopo quattordici giorni d'incubazione s'innestarono alcune uova con  $\frac{2}{10}$  cc. della solita soluzione di bacilli

Osservazione I. — Dopo 24 ore embrione vivente. Preparati dell'albumina bacilli in forma regolare.

Nel fegato non bacilli ma forme sferiche.

Nel contenuto dello stomaco molte forme sferiche e pochi bacilli.

Nella milza forme sferiche. Nel contenuto della cloaca molti bacilli misti a forme sferiche.

Preparati del liquido amniotico molti bacilli.

Nei vasi della vescica allantoide si trovarono molti bacilli.

Riuscì fertile l'innesto del fegato, del liquido amniotico, del contenuto dello stomaco, della cloaca e della stessa bile.

Osservazione II. — Dopo 48 ore embrione vivente.

Nell'albumina bacilli e forme sferiche.

Nei preparati del liquido amniotico non bacilli.

Nei preparati del fegato e dello stomaco forme sferiche.

L'innesto del fegato, del liquido amniotico, del contenuto dello stomaco fu fertile, sterile quello della bile.

Osservazione III. — Dopo 72 ore embrione vivente.

Nell'albumina bacilli e forme sferiche.

Nella bile e nel liquido amniotico non bacilli.

Nel fegato e nella milza forme sferiche, nella cloaca solamente forme sferiche, nel contenuto dello stomaco forme sferiche e qualche bacillo.

L'innesto del fegato, dello stomaco riuscì fertile, sterile invece quello del liquido amniotico e del torlo.

#### CATEGORIA IV.

Al sedicesimo giorno d'incubazione s'innestarono alcune uova con  $\frac{2}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli.

Osservazione I. — Dopo 6 ore si aprirono alcune uova con embrione vivente.

Preparati del liquido amniotico, del fegato e dello stomaco dimostrarono scarsi bacilli.

Presenza di bacilli nei vasi della vescica allantoide, ma mancanti nei preparati della bile.

I preparati istologici del fegato, dopo indurito, fecero notare nei diversi tagli numerosi bacilli liberi nei vasi sanguigni.

L'innesto del fegato, del contenuto dello stomaco, del sangue e del liquido amniotico, del torlo riuscì fertile, sterile riuscì invece quello della bile.

Osservazione II. — Dopo 24 ore, in due uova l'embrione era vivente.

I preparati dell'albumina fecero notare bacilli ben conformati e pochi in trasformazione di piccoli cocci.

Nel sangue vi erano bacilli, nel liquido amniotico e nello stomaco bacilli di aspetto granulosi e forme sferiche, nei preparati del fegato per strisciamento si osservarono solamente forme sferiche, in quelli fatti sui tagli microscopici, oltre alle forme sferiche, si riscontrò qualche bacillo.

L'innesto del sangue del cuore, del fegato, dello stomaco, dell'albumina riuscì fertile, sterile invece quello della bile.

Osservazione III. — Dopo 48 ore embrione vivente.

Nei preparati dell'albumina, del sangue forme sferiche e scarsi bacilli, invece nei preparati del fegato per strisciamento molte forme sferiche e scarsi bacilli, nella bile bacilli granulosi, nello stomaco solamente forme sferiche.

L'esame dei tagli microscopici del fegato con difficoltà fece rilevare qualche bacillo e qualche forma sferica.

L'innesto del fegato, dell'albumina, del torlo, dello stomaco riuscì fertile, sterile all'opposto quello della bile.

Osservazione IV. — Dopo 72 ore embrione vivente; nell'albumina bacilli integri e forme sferiche, nei preparati del fegato per strisciamento forme sferiche, mentre nei

tagli istologici del fegato si riscontrarono con difficoltà i bacilli, più facilmente le forme sferiche, nel contenuto dello stomaco scarsi bacilli.

L'innesto dello stomaco, del fegato riuscì fertile, l'innesto del sangue e del torlo riuscì sterile.

Da questi esperimenti nacque un pulcino, di cui sarà tenuto parola appresso.

#### CATEGORIA V.

A diciotto giorni d'incubazione alcune uova vennero innestate con  $\frac{2}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli.

Osservazione I. — Dopo 6 ore embrione vivente.

Nel fegato e nella bile si riscontrò qualche bacillo.

Nello stomaco, nella cloaca e nella milza non vi erano bacilli.

Gli innesti della bile, del sangue del cuore, dello stomaco, della cloaca e del fegato riuscirono tutti fertili.

Osservazione II. — Dopo 24 ore embrione vivente.

Nello stomaco vi erano molti bacilli, di aspetto granuloso, mentre quelli della cloaca erano ben conservati.

Nel fegato e nella milza erano forme sferiche.

Le colture del liquido della cloaca, del torlo, del fegato, dello stomaco riuscirono fertili, sterili furono le colture del sangue e della bile.

Osservazione III. — Dopo 48 ore embrione vivente.

Molti bacilli in disfacimento e sotto forma di cocchi erano nella cloaca, e nello stomaco; nel fegato, nella milza e nella bile esistevano le solite forme sferiche.

Le colture del torlo, del fegato, dello stomaco, del liquido cloacale furono fertili, sterili invece quelle della bile.

#### CATEGORIA VI.

Si volle ancora a 18 giorni d'incubazione fare degli innesti nelle uova, però diminuendo la dose, cioè  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita soluzione e ciò allo scopo di notare, se dall'abbondanza dei bacilli innestati nelle uova dipendeva la quantità degli stessi ritrovata negli organi, ovvero perchè avvenisse l'accumulo maggiore di bacilli doveva passare molto tempo dall'innesto; lo stomaco si prestò a risolvere questa questione, a parità di condizione, e così noi potemmo raffrontare il contenuto di bacilli nello stomaco in questa categoria di osservazioni col contenuto in bacilli dello stomaco nelle osservazioni della categoria V, in cui nelle uova fu innestata una dose doppia alla stessa epoca di incubazione.

Osservazione I. — Dopo 6 ore si aprirono due uova con embrione vivente.

I preparati del fegato, dello stomaco e del sangue del cuore non fecero riscontrare bacilli; anche i preparati del fegato fatto con tagli microscopici diedero lo stesso risultato.

Sterili riuscirono le colture dello stomaco, del fegato e del sangue.

Osservazione II. — Dopo 24 ore embrione vivente.



I preparati del sangue del cuore fecero notare qualche forma sferica libera o contenuta nel corpuscolo rosso del sangue.

I preparati del fegato contenevano scarsi bacilli granulosi, e nel contenuto dello stomaco invece vi erano bacilli abbondanti e granulosi.

Le colture del torlo, del sangue, del fegato e dello stomaco furono fertili.

Osservazione III. — Dopo 48 ore embrione vivente nelle uova.

Nel sangue e nello stomaco non si riscontrarono bacilli, nel fegato invece bacilli granulosi.

L'innesto del torlo, del sangue, dello stomaco, del fegato, riuscirono fertili, sterile invece quello della bile.

Osservazione IV. — Dopo 48 ore nella stufa nacquero due pulcini, dei quali si terrà conto appresso.

Raffrontando i risultati di queste due categorie di sperimentanti, si notò che dopo sei ore dall'innesto con  $\frac{2}{10}$  di cc. si trovarono bacilli, nel fegato, stomaco, sangue, viceversa dopo sei ore dall'innesto colla dose di  $\frac{1}{10}$  cc. in questi organi e tessuti non si riscontrarono bacilli anche colle colture, e perciò si può concludere, che la presenza di bacilli abbondanti in un tessuto dell'embrione, a parità di condizione, dipende dalla quantità di bacilli iniettati e ciò per le prime ore dall'innesto, o meglio dell'assorbimento.

Il bacillo della tubercolosi, penetrando per i vasi della vescica allantoide, fino dal nono giorno dell'incubazione, ancora se sotto la sua regolare forma, giunto che è negli organi parenchimali o nella cavità digerente dell'embrione viene trasformato in forma di cocchi, come succede nell'albumina circostante, sotto l'influsso dell'azione dei liquidi sierosi segregati dell'embrione stesso e non dall'azione diretta di suoi elementi cellulari, come appresso meglio dirò.

Queste forme, nelle quali è ridotto il bacillo, si fissano specialmente nell'endotelio dei capillari del fegato, e lì possono restare allo stato latente, o del tutto essere distrutte, aspettando nel primo caso l'occasione per trasformarsi di nuovo in bacilli, e dare origine al tubercolo.

#### QUARTA SERIE DI ESPERIMENTI.

*Intorno al modo di trasformarsi del bacillo tubercolare nei tessuti embrionali, e dei mezzi di cui dispone l'embrione per effettuare detta trasformazione.*

Assodato, che nei tessuti dell'embrione possono penetrare i bacilli dal nono o dal decimo giorno dell'incubazione, sotto la loro comune forma, attraverso i vasi della vescica allantoide, senza che sieno stati trasformati in forme di cocchi nell'albumina, ed assodato ancora, che nei tessuti dell'embrione dopo 48-72 ore dalla penetrazione del bacillo non si riscontrò più questo microbio sotto la sua forma regolare, ma sotto quella

di cocchi, si volle sapere se questo lavoro di trasformazione era fatto dai tessuti embrionali e con quali mezzi l'embrione trasformava il bacillo in forma di cocchi.

Alla prima questione erano di base una serie di osservazioni antecedenti, ma per essere più esatto e per determinare il tempo che l'embrione impiega per trasformare il bacillo in forma di cocco e dei mezzi dei quali dispone, io ho fatto una serie di ricerche.

A dieci giorni d'incubazione ho innestato molte uova con  $\frac{1}{10}$  cc. della soluzione solita di bacilli tubercolari.

Osservazione I. — A dodici giorni furono aperti una serie di uova con embrione vivente.

Nell'albumina si riscontrarono bacilli e forme sferiche, le quali non esistevano nella coltura, che servì per l'iniezione; moltissimi preparati istologici fecero notare forme sferiche libere o fissate agli elementi istologici dell'embrione (fegato).

La coltura dell'albumina, come pure quella del fegato fu fertile.

Osservazione II. — Dopo quattro giorni si aprirono quattro uova con embrione vivente. Nell'albumina si trovarono bacilli e forme sferiche libere, nei numerosi preparati del fegato non si riscontrarono bacilli, ma semplicemente forme sferiche libere.

Nello stomaco si riscontrarono bacilli e forme sferiche libere: le pareti dello stomaco e specialmente le cellule della mucosa non fecero rilevare inclusioni di bacilli tubercolari o delle forme sferiche.

L'innesto del contenuto dello stomaco e del fegato riuscì fertile, come quello dell'albumina.

Osservazione III. — Dopo cinque giorni si aprirono altre uova con embrione vivente.

Nell'albumina si riscontrarono bacilli e forme sferiche, nello stomaco si riscontrarono molti bacilli cogli stessi caratteri di quelli dell'albumina e mancanza di forme sferiche, e nè vi erano inclusioni di bacilli negli epiteli dello stomaco.

Nei preparati del fegato si riscontrarono all'opposto solamente forme sferiche.

Le colture dello stomaco, albumina e fegato furono fertili, sterili invece quelle del liquido amniotico.

Osservazione IV. — Dopo sette giorni si aprirono altre uova con embrioni viventi.

Nell'albumina predominarono le forme sferiche, mentre scarsi erano i bacilli, ma di aspetto granuloso; nel fegato si notarono solamente forme sferiche, nello stomaco predominavano queste ultime sui bacilli, ma al solito nessuna era contenuta negli elementi cellulari epiteliali.

L'innesto dell'albumina, del fegato, dello stomaco riuscì fertile, sterile invece quello del liquido amniotico e del cervello.

Osservazione V. — Dopo nove giorni nelle uova vi erano embrioni viventi.

L'esame istologico fece notare nell'albumina bacilli granulosi e forme sferiche libere, nello stomaco moltissime forme sferiche e bacilli ancora granulosi, nel fegato invece forme sferiche: i tagli microscopici del fegato e dello stomaco non fecero notare inclusioni negli elementi epiteliali.

L'innesto dell'albumina, del torlo, del liquido amniotico, del contenuto dello stomaco, e della clocca riuscì fertile, sterile invece quello del sangue e del cervello.

Osservazione VI. — Dopo 10 giorni si aprirono alcune uova con embrione vivente.

Nell'albumina vi erano scarsi bacilli granulosi e molte forme sferiche, il contenuto dello stomaco fece notare il predominio di queste ultime forme e qualche scarso bacillo con nessuna inclusione nell'epitelio; nel fegato si riscontrano forme libere ed incluse.

L'innesto del torlo, del fegato, stomaco ed albumina riuscì fertile.

Il residuo dell'albumina di un uovo venne messo nella cavità addominale di una gallina, la quale dopo moltissimo tempo morì di tubercolosi.

Osservazione VII. — Al ventunesimo giorno stavano per ischiudere due pulcini, che si raccolsero; si fece l'esame dell'albumina residuale, e si trovarono molte forme sferiche e qualche bacillo granuloso.

I preparati del torlo fecero osservare bacilli ben conservati; nel fegato si riscontrarono molte forme sferiche o bacilli piccolissimi; riuscì difficile riscontrare bacilli nello stomaco, vi erano solamente forme sferiche; nei preparati del contenuto della cloaca predominavano invece i bacilli sulle forme sferiche; nella milza si riscontrarono forme sferiche o bacilli piccolissimi; nell'epitelio dello stomaco non vi erano inclusioni.

Dallo stomaco si ottennero colture di bacilli, quantunque nel contenuto non vi fossero che sole forme sferiche.

Da questi esperimenti risulta realmente, che le condizioni della trasformazione del bacillo in forme sferiche sono determinate dall'azione diretta dell'embrione nei suoi tessuti ed ancora nel sostrato nutritivo, nel quale vengono iniettati i bacilli (albumina).

Infatti nello stomaco al quinto giorno dall'innesto i bacilli erano abbondanti nella sostanza di aspetto caseoso, ma dopo 7-9-10-11 giorni invece erano andati scomparendo i bacilli ed erano comparse le forme sferiche.

Mentre nell'albumina al secondo giorno dall'innesto si riscontravano bacilli ancora nella loro regolare forma, nel fegato invece si trovarono solamente forme sferiche e perciò nel fegato il bacillo assorbito, appena dopo due giorni era trasformato in forme sferiche.

Nè questa trasformazione del bacillo in forme sferiche è dovuta ad un fatto fagocitario degli elementi istologici dell'embrione, perchè dall'esame istologico degli organi non si è mai riscontrato questo potere degli elementi cellulari di trasformare il bacillo nelle forme sferiche; solamente che questo potere dell'embrione è meno accentuato nel liquido cloacale.

Adunque i soli poteri chimici dell'embrione fanno subire al bacillo questa trasformazione in cocchi, nell'albumina (dove mancano del tutto elementi cellulari), nel fegato, nello stomaco e nel circolo sanguigno: però niente di simile avviene nel torlo e nel liquido amniotico, dove il bacillo si riscontra nella sua forma normale.

Questo potere chimico dei liquidi dell'embrione è un fatto da me assodato fino dal 1886 quando mi occupai e pubblicai l'azione dell'embrione di pollo sul bacillo del carbonchio; ed in quell'epoca sorgeva la lotta tra le due scuole, l'una, sosteneva che tutta l'azione dell'organismo sui microbi era dovuta ai leucociti, e l'altra, sosteneva, che tutta l'azione distruttiva dell'organismo sui microbi era dovuta ai succhi plasmatici.

Dagli studi fatti in quell'anno e da quelli del 1887, quando mi occupai dell'azione dell'embrione di pollo sul bacillo del colera di pollo, io potei assodare, che

i succhi embrionali senza la presenza degli elementi cellulari (qual'è appunto l'albumina trasformata dall'embrione) possono disgregare e distruggere il bacillo del carbonchio e del colera di pollo, finchè l'embrione è vivente: dopo ciò posso affermare che fino dal 1886 nell'albumina circondante l'embrione vivente vi era la prova, senza discussione, dell'azione battericida dei succhi embrionali, e fino da quell'epoca la patologia embrionale infettiva contribuì a risolvere una questione, così viva fra le due scuole, ed il tempo ha dato ad ognuna il merito che le spetta.

#### QUINTA SERIE DI ESPERIMENTI.

##### *Dell'azione dell'embrione sul bacillo tubercolare contenuto nell'albumina.*

Assodato il fatto, che il bacillo della tubercolosi nei tessuti dell'embrione viene trasformato in forma di cocco per mezzo dei suoi poteri chimici; assodato ancora il fatto, che il bacillo si coltiva nell'albumina modificata dall'embrione fuori dell'uova o nelle uova con embrioni morti, mentre che nell'albumina non modificata dall'embrione il bacillo non si coltiva e conserva la sua forma per molto tempo: dall'altra parte assodato il fatto, che nelle uova con embrione vivente, quantunque l'albumina in questa circostanza sia divenuto terreno opportuno per la vita e sviluppo del bacillo, pur non pertanto esso subisce delle fasi regressive, sorgeva da questi fatti la giusta domanda: è l'embrione, che realmente esercita il suo potere chimico sul bacillo che trovasi nell'albumina, come fa nello stomaco e nel fegato?

La risposta indiretta sta in tutte le osservazioni innanzi fatte, e specialmente in quelle della prima serie, ma per studiare più da vicino il fatto si sono eseguite una serie di ricerche in proposito.

Osservazione I. — Si sono fatte iniezioni di bacilli tubercolari nelle uova nell'inizio dell'incubazione e si è portato lo sviluppo dell'embrione fino al decimo e quindicesimo giorno, e poi si sono presi brandelli dell'albumina dalle uova e fattine preparati è risultato, che vi erano solamente forme sferiche e non bacilli integri, altri brandelli di albumina si sono innestati su siero di sangue coagulato e se ne è ottenuta la coltura di bacilli.

Le uova aperte a quest'epoca di incubazione, dopo che fu chiuso il forame con ceralacca, furono sottratte dalla stufa, e fattone morire l'embrione, tenendole all'ambiente per 48-72 ore, furono messe di nuovo alla stufa a 37°.

Dopo dieci giorni le uova furono di nuovo aperte, e contenevano tutte l'embrione morto: sia quelle che furono sottratte dalla stufa a 10 giorni, sia quelle sottratte dalla stufa a 15 giorni dall'incubazione.

Nell'albumina invece di continuare a riscontrare le forme sferiche, come fece rilevare l'esame dell'albumina fatto al decimo e quindicesimo giorno d'incubazione, quando l'embrione era vivente, furono trovati invece numerosi bacilli e ben sviluppati.

Osservazione II. — Si è fatto prima sviluppare l'embrione fino al decimo giorno e poi si sono innestati bacilli tubercolari nelle uova, facendovi nello stesso tempo

morire l'embrione, tenendole per 48-72 ore all'ambiente, e poi rimettendole in stufa a 37°. Si era notato avanti, che nelle uova nelle quali si era innestato il bacillo al decimo giorno d'incubazione, quando continuava l'embrione ad essere vivo, nelle uova aperte al quindicesimo, diciottesimo e ventesimo giorno dell'incubazione il bacillo innestato aveva subito la trasformazione di forma sferica, mentre quando l'embrione era morto da molto tempo si riscontravano bacilli regolari.

In queste uova, con embrioni viventi, innestate al decimo giorno, ma fatto morire ad arte l'embrione, e dopo dieci giorni di dimora in stufa furono riaperte, invece di trovare le forme sferiche del bacillo, questo si trovò nella sua regolare forma, come si era innestato, anzi si era moltiplicato, fondandosi sul criterio, che si contenevano più bacilli nei preparati di albumina fatti dopo dieci giorni, che in quei preparati fatti dall'albumina nella stessa giornata dell'iniezione dei bacilli nelle uova.

Da queste due osservazioni si può dedurre, che non è la mancanza dell'ossigeno nelle uova con embrione vivente, per cui nell'albumina il bacillo si trasforma in forme sferiche, perchè questo gas è fortemente assorbito durante l'incubazione per l'aumentata superficie respiratoria dell'embrione, ma è dovuta indubitabilmente questa trasformazione al potere chimico esercitato dall'embrione vivente sull'albumina fuori dei suoi vasi: e che l'embrione esercita un'azione sull'albumina si rileva dal fatto, che in ragione diretta che l'embrione si sviluppa nell'albumina, aumentano i peptoni: ora il potere peptonizzante dell'embrione sull'albumina è un fatto puramente chimico e non cellulare, e perciò l'embrione ha detto potere non solo nel suo sangue e nel suo stomaco di trasformare il bacillo in forme sferiche, ma ancora nell'albumina, tanto vero, che su questa stessa sostanza, cessata la vita dell'embrione, il bacillo, che non era stato ancora trasformato in forme sferiche si mantiene integro, e le forme sferiche di nuovo si trasformavano in bacilli, come meglio appresso vedremo.

Queste forme sferiche del bacillo le chiamiamo forme durature del bacillo, perchè esse sono più resistenti all'azione peptonizzante dell'embrione o battericida, e perciò si possono di nuovo trasformare in bacilli tubercolari sui sostrati nutritivi, sottratte dall'azione dell'embrione, o quando cessati i poteri embrionali, dette forme, incorporate dai tessuti, possono divenire bacilli e dare origine al tubercolo nel tessuto dell'essere adulto.

Per tutti questi fatti accennati, queste forme sferiche acquistano il significato biologico di spore del bacillo della tubercolosi; però ancora queste forme possono essere del tutto distrutte, sia dall'embrione o meglio ancora dall'essere adulto, che le riporta nei suoi tessuti, come appresso si dirà.

Dai recentissimi studi fatti dal Nakanishi intorno alla struttura dei batterii, si riconosce negli stessi una membrana, un protoplasma ed un nucleo, e la spora per lui non è altro, che un intracellulare incapsulamento del nucleo ed un ispessimento perinucleare del citoplasma: non contraddirebbe in niente questa opinione del Nakanishi il nostro modo di vedere intorno alle cosiddette forme sferiche del bacillo tubercolare, considerate come spore; appunto perchè esse danno l'aspetto di una parte del bacillo, la quale resta sempre omogeneamente colorata, come è omogeneo il plasma delle spore, il quale plasma si differenzia in ectoplasma ed endoplasma, avanti la germinazione, e questo stesso fatto noi vedremo nello studio, che faremo della diretta trasformazione delle forme sferiche in bacilli tubercolari.

## SESTA SERIE DI ESPERIMENTI.

*Può l'embrione distruggere del tutto il bacillo tubercolare penetrato nei suoi tessuti?*

Da tutti gli esperimenti finora eseguiti con le forti dosi di bacilli tubercolari innestati nelle uova e messe ad incubare si è potuto venire nella convinzione, che l'embrione coi suoi mezzi chimici fa subire delle modificazioni al bacillo in forma di cocchi, ma non ha il potere di distruggere del tutto il bacillo tubercolare, mentre vedremo in appresso che questo stesso embrione ha il potere di distruggere il bacillo del carbonchio e non la spora carbonchiosa e di distruggere ancora il bacillo del colera di pollo.

Calcolando la grande resistenza della spora del carbonchio, che non è distrutta nè dal pollo adulto, nè dall'embrione, e calcolando, che il bacillo della tubercolosi non ha quella resistenza della spora del carbonchio (al calorico), ora se i bacilli tubercolari finora innestati nelle uova non sono stati distrutti del tutto dall'embrione fino all'epoca della sua schiusa, dipendeva dal fatto, che l'embrione non ha avuto il potere di distruggere i bacilli tubercolari nella loro totalità, o perchè la dose adoperata finora era superiore ai poteri di cui dispone l'embrione, e perciò distruggeva la parte meno resistente del bacillo e faceva restare intatte le forme durature, che danno sviluppo a nuovi bacilli?

Per togliere questo dubbio si volle diminuire la dose finora innestata nelle uova.

### CATEGORIA I.

Ad una serie di uova s'innestò  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita dose di bacilli tubercolari per uovo e si posero ad incubare.

In tutta questa serie di esperimenti, come nelle successive, le indagini fatte per costatare la distruzione del bacillo nell'albumina e nei tessuti dell'embrione, mi sono servito a preferenza delle colture, come il mezzo più sicuro di ricerca, perchè l'esame istologico è il più infedele, come mi hanno convinto le ricerche finora fatte; così ad es. mentre nello stomaco non abbiamo costatati bacilli o forme sferiche al microscopio, la coltura del contenuto di questo organo è stata fertile; e perciò sistematicamente saranno riferiti i risultati delle colture, e non quelli delle ricerche istologiche.

Osservazione I. — Dopo 42 ore si aprirono 14 uova con embrioni viventi; sei di questi servirono per le ricerche istologiche per riscontrare i bacilli nei tessuti e nella aia vascolare e gli altri otto embrioni furono adibiti per le colture, che restarono sterili, come infruttuose furono le indagini istologiche.

Restò sterile la coltura del torlo, mentre fu fertile quella dell'albumina.

Osservazione II. — Dopo tre giorni si aprirono quattro uova con embrioni viventi; l'innesto dell'albumina fu fertile, quello del torlo e degli embrioni restò sterile.

Osservazione III. — Dopo quattro giorni si aprirono sei uova con embrioni viventi; la coltura dell'albumina fu fertile, sterile quella del torlo e del liquido amniotico.

Osservazione IV. — Dopo cinque giorni si aprirono cinque uova con embrioni viventi; la coltura dell'embrione, del torlo e del liquido amniotico restò sterile, fertile quella dell'albumina.

Osservazione V. — Dopo sei giorni si aprirono sei uova con embrione vivente; la coltura dell'albumina fu fertile, sterile quella del liquido amniotico e del torlo.

Osservazione VI. — Dopo sette giorni si aprirono tre uova con embrioni viventi; fertile la coltura dell'albumina, sterile quella del torlo, del liquido amniotico e dell'embrione.

Osservazione VII. — Dopo otto giorni si aprirono quattro uova con embrioni viventi; la coltura dell'albumina fu fertile, sterile quella dei tessuti di tre embrioni, fertile invece di uno, sterile quella del torlo e del liquido amniotico.

Osservazione VIII. — Dopo nove giorni si aprirono due uova con embrione vivente; fertili le colture dell'embrione e dell'albumina, sterili le colture del liquido amniotico e del torlo.

Osservazione IX. — Dopo dieci giorni si aprirono quattro uova con embrioni viventi; la coltura del torlo e del liquido amniotico fu sterile, fertile quella dell'embrione e dell'albumina.

Osservazione X. — Dopo undici giorni si aprirono sei uova con embrioni viventi; la coltura del torlo, del liquido amniotico, del cervello, del sangue del cuore, dello stomaco e degli organi addominali restarono sterili; solamente quelle del fegato e dell'albumina furono fertili.

Osservazione XI. — Dopo dodici giorni si aprirono quattro uova con embrioni viventi; l'innesto del sangue del cuore, del cervello, dello stomaco, del torlo e degli organi addominali restò sterile, fertile invece quello dell'albumina e del fegato.

Osservazione XII. — Dopo tredici giorni si aprirono quattro uova con embrioni viventi; la coltura del torlo, del liquido amniotico e dello stomaco fu sterile, fertile invece quella del fegato e dell'albumina.

Osservazione XIII. — Dopo quattordici giorni si aprirono due uova con embrioni viventi; la coltura del liquido amniotico, del cervello, dello stomaco, del sangue del cuore, del torlo, del liquido amniotico e della milza fu sterile, fertile invece quella del fegato e dell'albumina.

Osservazione XIV. — Dopo quindici giorni si aprirono quattro uova con embrione vivente; la coltura del torlo, del cervello, reni, milza fu sterile, fu fertile invece quella del liquido amniotico, del fegato e dell'albumina.

Osservazione XV. — Dopo diciassette giorni si aprirono due uova con embrioni viventi; dalla sola albumina si ottenne coltura, mentre restarono sterili quelle del fegato, del liquido amniotico, dello stomaco, della bile, del cervello, della milza e dei reni.

Osservazione XVI. — Dopo venti giorni si aprirono quattro uova con embrioni viventi; la coltura del torlo e del fegato fu fertile, sterile invece quella dello stomaco e del cervello.

#### CATEGORIA II.

Ad una serie di uova a metà dell'incubazione fu innestato  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli a scopo di notare la differenza dei risultati colla stessa

dose di bacilli, ma sotto la minore durata dell'azione dell'embrione sul bacillo contenuto nell'albumina, da cui viene assorbito e trasportato negli organi dell'embrione, per subire la ulteriore azione dell'embrione istesso.

Osservazione I. — Dopo 24 ore si aprirono due uova con embrione vivente; si ottenne la coltura del liquido amniotico, del fegato, del cervello, dello stomaco, del sangue del cuore e del torlo.

Rispetto al risultato positivo del torlo e del liquido amniotico in questo caso sorse il dubbio di una diretta iniezione del bacillo in queste due parti dell'embrione.

Osservazione II. — Dopo 48 ore si aprirono cinque uova con embrioni viventi; si ebbe coltura fertile dal fegato, sterile fu quella del liquido amniotico, del torlo e dello stomaco.

Osservazione III. — Dopo tre giorni si aprirono due uova con embrione vivente; la coltura del sangue del cuore, del fegato, dello stomaco, del rene, e dell'albumina fu fertile, sterile invece fu quella della milza, del cervello e del liquido amniotico.

Osservazione IV. — Dopo cinque giorni si aprirono due uova con embrioni viventi; la coltura del fegato e dell'albumina fu fertile, sterile invece quella del torlo, dello stomaco, del liquido amniotico e del sangue del cuore.

Osservazione V. — Dopo sette giorni si aprirono due uova con embrioni viventi; la coltura del fegato e dell'albumina fu fertile, sterile invece quella della bile, dello stomaco, del cervello, del rene e del liquido amniotico.

Osservazione VI. — Dopo dieci giorni si aprirono due uova con embrioni viventi; la coltura dell'albumina, del torlo, del fegato, dello stomaco, della bile e del contenuto della cloaca fu fertile.

### CATEGORIA III.

Dagli esperimenti finora fatti in queste due ultime categorie non risultò che l'embrione abbia il potere di distruggere il bacillo della tubercolosi ricapitato nei suoi tessuti e perciò si volle ancora, diminuire la dose restando sempre il dubbio, che le dosi forti finora adoperate siano superiori ai poteri dell'embrione; infatti deve essere così, perchè da esperimenti, dei quali riferiremo appresso, risulta che gli stessi polli adulti con queste dosi finora adoperate morirono in men di due mesi di tubercolosi.

Ad una serie di uova venne iniettato  $\frac{1}{50}$  di cc. della solita soluzione di bacilli per uovo e si posero ad incubare.

Siccome si era notato dagli esperimenti antecedenti, che il bacillo penetra nei tessuti dell'embrione dall'ottavo, nono o decimo giorno in poi dell'incubazione per mezzo dei vasi della vescica allantoide, e che a quindici giorni d'incubazione nel fegato dell'embrione, con la dose di  $\frac{2}{10}$  di cc. si raccolgono tanti equivalenti del bacillo (forme cocciche), che se questo fegato dell'embrione viene innestato ad un pollo adulto nella cavità addominale, questo muore di tubercolosi, così che in questa categoria senza stare a ripetere le osservazioni fatte dopo le prime 24 ore, si cominciarono ad aprire le uova a quattordici giorni dall'incubazione, affinchè si fosse sicuri, che se a quest'epoca, il bacillo non fu distrutto nell'albumina, si doveva trovare nei tessuti dell'embrione, perchè è l'epoca del più attivo periodo di assorbimento da parte dei vasi della vescica allantoide.



Osservazione I. — Dopo quattordici giorni in due uova l'embrione era vivente; la coltura dell'albumina fu abbondante nelle sue colonie, scarsa invece fu quella dello stomaco e del fegato.

Osservazione II. — Dopo sedici giorni si aprirono due uova con embrione vivente; la coltura dell'albumina fu abbondante in colonie, scarsa quella del fegato, abbondante ancora quella dello stomaco.

Nei preparati del fegato non fu possibile riscontrare forme sferiche, nel contenuto dello stomaco si trovarono solamente forme sferiche.

Osservazione III. — Dopo diciotto giorni in due uova si trovò l'embrione vivente; la coltura dell'albumina fu abbondante in colonie, scarsa quella del fegato, abbondante invece quella dello stomaco.

Nei preparati del fegato non fu possibile colpire forme sferiche, nel contenuto dello stomaco vi erano solamente forme sferiche.

Osservazione IV. — Dopo venti giorni in due uova l'embrione si trovò vivente; la coltura dell'albumina fece notare un discreto sviluppo, quella dello stomaco fu abbondante, quella del fegato riuscì sterile.

Nei preparati dello stomaco bacilli in distruzione e forme sferiche.

Osservazione V. — Al ventesimo giorno due pulcini avevano bucato il guscio dell'uovo, uno moribondo e l'altro vispo, furono raccolti.

La coltura del fegato fu scarsa, abbondante invece quella dello stomaco; nel fegato e nello stomaco non si riscontrarono bacilli, ma solamente forme sferiche.

#### CATEGORIA IV.

Ad una serie di uova si volle innestare  $\frac{1}{50}$  di cc. della solita soluzione di bacilli a metà di incubazione per uovo, per notare se le colture ottenute dagli organi dell'embrione e dell'albumina fossero più abbondanti di quelle fatte, a parità di condizione, quando il bacillo fu innestato in principio dell'incubazione, per avere così un criterio, che per quanto più dura l'azione dell'embrione sul bacillo contenuto nell'albumina, per altrettanto questo viene a soffrirne.

Osservazione I. — Dopo quattro giorni in due uova l'embrione era vivente: la coltura dell'albumina fu abbondante, scarsa quella del fegato, sterile quella dello stomaco.

Osservazione II. — Dopo sei giorni in due uova l'embrione era vivente; la coltura dell'albumina riuscì abbondante, scarsa quella del fegato e dello stomaco; nel contenuto dello stomaco si trovò qualche bacillo granuloso, nei preparati del fegato solamente le forme sferiche.

Osservazione III. — Dopo otto giorni in due uova l'embrione era vivente; la coltura dell'albumina diede un discreto sviluppo, come pure quella del fegato, abbondante invece quella dello stomaco, nei preparati dello stomaco non si riscontrarono bacilli, ma forme sferiche, come pure nei preparati del fegato.

Osservazione IV. — Dopo undici giorni vi erano due uova con embrioni viventi, che stavano per schiudere; le colture dello stomaco e del fegato riuscirono abbondanti, nei preparati dello stomaco e del fegato si trovano solamente forme sferiche.

CATEGORIA V.

Dalle osservazioni precedenti si viene alla conclusione, che ancora con  $\frac{1}{50}$  di cc. di soluzione di bacilli tubercolosi innestati nelle uova, l'embrione non ha il potere di arrivare a distruggere questa dose, però le colture ottenute dai tessuti degli embrioni si differenziavano in fertilità a secondo, che l'innesto fu fatto a principio od a metà dell'incubazione, ciò che fa supporre, che la durata maggiore dell'azione dell'embrione sul bacillo è dannosa.

Si diminuisce ancora la dose per ogni uovo, cioè  $\frac{1}{100}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari.

Una serie di uova a principio dell'incubazione venne innestata colla dose anzidetta.

Osservazione I. — Dopo tre giorni si aprirono tre uova con embrioni viventi; nell'albumina si trovarono bacilli, che conservarono la loro regolare forma e dall'albumina si ebbe sviluppo di colture.

Osservazione II. — Dopo sei giorni si aprirono sei uova con embrioni viventi; l'esame dell'albumina fece notare ancora bacilli ben conservati nella loro forma, l'innesto dell'albumina fece sviluppare abbondanti colonie, sterili restarono le colture del torlo, del liquido amniotico e dell'embrione.

Osservazione III. — Dopo nove giorni si aprirono tre uova con embrione vivente; nell'albumina fu difficile riscontrare bacilli integri, tutti granulosi e molte forme sferiche libere; l'innesto dell'albumina riuscì fertile ed abbondante, sterile restò la coltura del torlo, del liquido amniotico e dell'embrione.

Osservazione IV. — Dopo dodici giorni si aprirono tre uova con embrioni viventi; l'esame dell'albumina fece notare scarsi bacilli piccoli e granulosi, oltre le forme sferiche, l'innesto dell'albumina riuscì abbondante, sterili restarono le colture del fegato, dello stomaco, del cervello, del liquido amniotico e del torlo.

Osservazione V. — Dopo 15 giorni si aprirono tre uova con embrioni viventi; l'esame dell'albumina non fece notare più bacilli, ma tutte forme sferiche libere; l'innesto dell'albumina diede scarso sviluppo, dal fegato e dallo stomaco si ebbe coltura scarsa, sterili restarono gli innesti del torlo, del cervello, e del liquido amniotico.

Osservazione VI. — Dopo quindici giorni in due uova l'embrione era vivente, l'esame dell'albumina non fece riscontrare bacilli e riuscì ancora difficile trovare delle forme sferiche; l'innesto dell'albumina diede scarso sviluppo, come scarso fu lo sviluppo delle colture del fegato e del contenuto dello stomaco, sterile restò invece l'innesto del torlo, del cervello e del liquido amniotico.

Osservazione VII. — Dopo venti giorni l'embrione era vivente; nell'albumina si trovò qualche forma sferica; stentata riuscì la coltura dell'albumina, da uno dei fegati non si ottenne coltura, dall'altro fegato si ottennero appena alcune piccole colonie e con stento; dallo stomaco si ebbero più colonie, ma ugualmente stentate nel loro accrescimento.

CATEGORIA VI.

Ancora in questi esperimenti si volle notare, se diminuendo la durata dell'azione dell'embrione sulle dosi minime di bacilli si avesse una minore distruzione degli stessi.

A metà dell'incubazione s'innestarono molte uova con  $\frac{1}{100}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari per ciascun uovo.

Osservazione I. — Dopo quattro giorni in due uova l'embrione era vivente; l'innesto dell'albumina diede sviluppo abbondante, come pure quello del fegato, scarso invece quello dello stomaco; l'esame del fegato fece notare forme sferiche scarse, come pure il contenuto dello stomaco.

Osservazione II. — Dopo sei giorni in due uova l'embrione era vivente: l'innesto dell'albumina riuscì relativamente abbondante, come pure quello del fegato e dello stomaco; l'esame dello stomaco fece notare qualche bacillino granuloso e forme sferiche, nel fegato si trovarono solamente queste ultime forme.

Osservazione III. — Dopo otto giorni in due uova l'embrione era vivente; l'innesto dell'albumina riuscì fertile, come pure quello del fegato e dello stomaco, mentre riuscì sterile quello della bile; l'esame del contenuto dello stomaco fece notare qualche bacillo granuloso e molte forme sferiche, nel fegato solamente forme sferiche.

Osservazione IV. — Dopo dieci giorni in due uova si trovò l'embrione vivente; l'innesto dell'albumina, del contenuto dello stomaco e del fegato riuscì fertile; l'esame del contenuto dello stomaco e del fegato fece notare solamente forme sferiche.

CATEGORIA VII.

Dagli esperimenti antecedenti si cominciò a notare, che con  $\frac{1}{100}$  di cc. della soluzione di bacilli tubercolari per uovo e colla durata maggiore dell'azione dell'embrione sul bacillo, a diciotto giorni dell'incubazione, non fu possibile ottenere colture dal fegato dell'embrione, mentre che con questa stessa dose e coll'azione per soli dieci giorni dell'embrione sul bacillo seminato nell'albumina, al ventesimo giorno dell'incubazione si ottennero colture dal fegato dell'embrione.

Questi fatti deporrebbero per la possibilità, che l'embrione possa giungere a distruggere i bacilli della tubercolosi, se essi non sono numerosi, e se sugli stessi bacilli abbia agito per molto tempo l'embrione o per lo meno possa fortemente ridurre il numero degli stessi, da sfuggire così alla ricerca delle colture e del microscopio.

Si volle da ciò che si è detto innanzi diminuire ancora la dose dei bacilli tubercolari e per ogni uovo fu iniettato  $\frac{1}{200}$  di cc. della solita soluzione di bacilli e si posero ad incubare molte uova.

Osservazione I. — Dopo cinque giorni si aprirono tre uova con embrione vivente; riuscì difficile trovare per mezzo dell'esame microscopico la presenza di bacilli nell'albumina; la coltura della stessa, non che dell'embrione e del liquido amniotico restò sterile.

Osservazione II. — Dopo dieci giorni in due uova vi era embrione vivente; la coltura dell'albumina fu fertile, sterile quella dell'embrione e del liquido amniotico.

Osservazione III. — Per dimostrare che a dieci giorni dell'incubazione ancora con questa dose vi erano bacilli penetrati nei tessuti embrionali, si fece la coltura degli embrioni morti il giorno avanti dell'apertura delle uova.

In un uovo si trovò l'embrione morto il giorno avanti e questo fatto si dedusse dal suo sviluppo, confrontandolo cogli embrioni delle uova non infettate, e colle tavole del Duval, e dal fegato di questo embrione morto si ottenne la coltura, come pure dallo stomaco e dal cervello, cosa che non riuscì nell'embrione vivente della stessa epoca; e, quello che più sorprende, si ottenne la coltura dal cervello, ciò che non è riuscito finora con nessun innesto di cervello di embrione vivente, proveniente da uovo infettato con forti dosi ( $\frac{2}{10}$  cc.).

Osservazione IV. — Dopo quindici giorni in due uova l'embrione era vivente; la coltura dell'albumina riuscì fertile, scarsa invece la coltura dello stomaco, sterile quella del fegato.

Osservazione V. — Si trovò un embrione morto verso il sedicesimo giorno, ma l'uovo fu aperto al ventesimo giorno dell'incubazione; l'innesto dell'albumina, del fegato e dello stomaco diede coltura fertile.

In un altro uovo l'embrione era morto al diciottesimo giorno ma fu aperto al ventesimo giorno dell'incubazione; la coltura dell'albumina, del fegato e del contenuto dello stomaco riuscì fertile.

Osservazione VI. — In due uova l'embrione era vivente: al ventesimo giorno: l'innesto dell'albumina riuscì fertile, scarse colonie si ebbero dal fegato e dal contenuto dello stomaco, le quali si svilupparono con moltissimo ritardo in confronto delle colture ottenute dal fegato e dallo stomaco dell'embrione morto al sedicesimo e diciottesimo giorno dell'incubazione.

#### CATEGORIA VIII.

Finora io non avevo registrato, che tutte le volte che l'embrione era morto, qualunque fosse stata la dose iniettata nelle uova, nei suoi tessuti si contenevano bacilli svelabili col microscopio e colla coltura, perchè colle forti dosi da me adoperate non si poteva pensare, se l'embrione realmente avesse la proprietà di distruggere i bacilli; giacchè colle colture si era sempre svelato la presenza del bacillo o dei suoi equivalenti nei tessuti embrionali: ma ora che colle dosi minime si cominciava ad osservare, che i tessuti embrionali possono difficilmente far svelare la presenza dei bacilli coll'innesto loro, era di necessità il registrare le colture ancora ottenute dagli embrioni morti, per dimostrare che nei tessuti dell'embrione erano penetrati i bacilli od i suoi equivalenti in piccola quantità, ma che dai tessuti vivi potevano essere distrutti, o fortemente diminuiti di numero da sfuggire alla ricerca, e non dai tessuti degli embrioni, la cui vitalità all'epoca dell'assorbimento dei bacilli pei vasi della vescica allantoide non era molto forte, ma nell'ulteriore sviluppo di detti embrioni poco vitali poteva sopravvenire la morte e perciò i bacilli penetrati nei loro tessuti non subivano altre modificazioni ed era facile il riscontrarli colle colture.

Nè può pensarsi, che i bacilli erano penetrati nei tessuti dell'embrione dall'esterno dopo che questo era morto, perchè l'esperimento il più semplice contraddice questa obiezione, se si fa morire un'embrione di dieci-quindici giorni e poi nell'albumina si va ad innestare bacilli tubercolari, e dopo due a tre giorni tenuti alla stufa, detti embrioni morti si raccolgono e del loro fegato e del loro stomaco si fa coltura, questa resta sterile, perciò i bacilli non penetrano nei tessuti degli embrioni morti.

Essendo noi ora in possesso di fatti così positivi intorno al potere dell'embrione sui bacilli tubercolari, cioè o di giungere a distruggere le minime dosi nei suoi tessuti o di ridurre sempre di più il numero dei bacilli penetrati nei suoi tessuti, ciò che non avviene pel pollo adulto innestato colla stessa dose minima, che si innesta ad un uovo; si volle sempre più diminuire la dose di bacilli per ciascun uovo allo scopo di vedere se realmente l'embrione giungeva a distruggerla.

Ad una serie di uova a principio dell'incubazione fu innestata  $\frac{1}{500}$  di cc. della soluzione di bacilli.

Osservazione I. — Dopo cinque giorni dell'incubazione si aprirono due uova con embrioni viventi; la coltura dell'albumina diede scarso sviluppo, quella di tutti gli organi addominali dell'embrione restò sterile.

Osservazione II. — Dopo dieci giorni si aprirono due uova con embrioni viventi; la coltura dell'albumina diede scarso sviluppo, quella di tutti gli organi addominali dell'embrione restò sterile.

Osservazione III. — Dopo quindici giorni si trovarono in cinque uova gli embrioni viventi; la coltura dell'albumina diede scarso sviluppo, e dal fegato si ebbe coltura sterile, appena da un solo stomaco si ottenne coltura stentata.

Osservazione IV. — Dopo diciassette giorni in due uova l'embrione era vivente; coltura stentata dall'albumina; la coltura dei due fegati fu sterile, invece fertile quella dei due stomaci, ma stentata.

Osservazione V. — Dopo diciannove giorni in tre uova si trovò l'embrione vivente; la coltura dell'albumina fu fertile, la coltura di due stomaci fu sterile, quella di uno dei due fegati riuscì fertile.

Del terzo embrione furono fatte le seguenti ricerche: l'albumina residuale venne innestata ad una gallina del peso di 675 grammi nella cavità addominale e dopo due mesi e mezzo morì di tubercolosi del peritoneo. Lo stomaco, l'intestino ed il fegato furono innestati nella cavità addominale di un pollo di 780 grammi e dopo cinque mesi ucciso, non si riscontrò nei suoi organi lesione di ordine tubercolare.

Osservazione VI. — Dopo ventuno giorni si aprirono quattro uova; in uno solo vi era embrione vivente, negli altri tre la morte era avvenuta tra il decimo e nono giorno e siccome non ben conservati, così non poterono usarsi per ricerche; l'altro embrione era vivente ma poco vitale, perchè al ventunesimo giorno non aveva ancora rotto il guscio dell'uovo; l'albumina coltivata diede colonie molto scarse, come stentate e scarse furono quelle del fegato e dello stomaco.

#### CATEGORIA IX.

Dai risultati delle ricerche antecedenti si notò, che via via che diminuisce la dose dei bacilli innestati alle uova, diminuiscono ancora le possibilità di ottenere colture

fertili dagli organi dell'embrione, specialmente dal fegato, quantunque nell'albumina vi fosse tanta quantità di bacilli da uccidere un pollo adulto per tubercolosi e che gli stessi organi, che avevano data la coltura fertile di bacilli, però scarsa e stentata, innestati ad un pollo adulto, questo non morì di tubercolosi, appunto per la scarshezza di bacilli contenuti nei tessuti embrionali.

Questo fatto per me sta a provare, che nei tessuti dell'embrione ricapitando pochi bacilli dall'albumina e per la scarshezza loro non essendo in quantità superiore ai poteri dell'embrione, vengono dagli stessi distrutti o diminuiti di numero; e ciò si prova col fatto, che se l'embrione è morto od è poco vitale, a parità di condizione, dà risultati diversi, cioè dell'accenno di maggior presenza di bacilli nei suoi tessuti, perchè quei bacilli ricapitati nei suoi tessuti sotto quelle condizioni di poca vitalità non hanno potuto essere distrutti dall'embrione.

Ora per convincerci, che l'embrione realmente possa arrivare a distruggere tutti i bacilli ricapitati nei suoi tessuti, però in minima quantità, ciò che il pollo adulto non è capace di fare, si volle ancora diminuire la dose e per ciascun uovo fu iniettato  $\frac{1}{1000}$  di cc. della solita soluzione di bacilli a principio dell'incubazione.

Osservazione I. — Dopo quattordici giorni dell'incubazione si aprirono due uova con embrione vivente; la coltura dell'albumina fu fertile, sterile invece quella del contenuto dello stomaco e del fegato.

Osservazione II. — Dopo diciassette giorni si aprirono due uova con embrione vivente; la coltura dell'albumina fu fertile, col fegato e collo stomaco di un embrione si ebbe coltura sterile, mentre dagli stessi organi dell'altro embrione si ebbe coltura fertile.

Osservazione III. — Dopo diciannove giorni si aprirono altre due uova con embrioni viventi; la coltura dell'albumina fu fertile, la coltura dello stomaco di un embrione diede luogo a sviluppo di colonia, quella del fegato restò sterile.

Osservazione IV. — Gli organi interni del secondo embrione vennero innestati ad un pollo di 780 grammi nella cavità addominale e dopo sei mesi venne ucciso e non si riscontrò tubercolosi nei suoi organi.

L'albumina residuale di questo stesso embrione di diciannove giorni fu innestata nella cavità addominale di un pollo di 800 grammi e dopo tre mesi e mezzo morì di tubercolosi peritoneale, epatica e splenica a grossi noduli e con abbondanti bacilli tubercolari.

#### CATEGORIA X.

Come si vede dagli esperimenti antecedenti, l'embrione dopo avere assorbita quasi tutta l'albumina al dicenovesimo e ventesimo giorno dell'incubazione contenente il bacillo trasformato in forme sferiche, può non dare coll'innesto dei suoi organi colture fertili, nè rendere un pollo adulto innestato cogli stessi organi tubercolotico, e ciò tutte le volte che si adoperano dosi minime, mentre che succede l'inverso colle forti dosi di bacilli innestati nelle uova; con tutto ciò in quest'ultimo caso l'embrione resiste all'infezione, ad onta dell'enorme dose di bacilli, o di forme equivalenti contenute nei suoi organi. Non può negarsi, da questi fatti, finora registrati, che l'embrione può

resistere all'infezione tubercolare, e può fino ad un certo punto arrivare a distruggere quella quantità di bacilli mortale per un pollo adulto.

Negli esperimenti della 7<sup>a</sup>-8<sup>a</sup>-9<sup>a</sup> categoria di questa serie di esperimenti si è potuto osservare, che in embrioni di pari data, le cui uova furono innestate colla stessa dose di bacilli, alcuni embrioni contenevano ancora forme di bacilli viventi, svelabili per mezzo delle colture, ed altri embrioni non contenevano forme coltivabili: non è da supporre in questi casi, che un embrione abbia assorbito il bacillo dall'albumina e l'altro no, quando si nota che in uno stesso embrione il fegato resta sterile in coltura e lo stomaco dà coltura fertile e viceversa; ma risulta invece da queste osservazioni il fatto, che il potere di distruggere i bacilli da parte dell'embrione varia da embrione ad embrione, e nello stesso embrione da organo ad organo.

Ma il fatto più degno di nota è che, l'albumina residuale di embrione di 19 e 20 giorni d'incubazione contiene ancora tante forme bacillari da potere ammazzare di tubercolosi un pollo adulto, ad onta che si sia usata la dose minima di  $\frac{1}{500}$  ed  $\frac{1}{1000}$  di cc. di soluzione di bacilli tubercolari, quando l'embrione ha assorbito già tre quarte parti di detta albumina, e quindi di bacilli rispettivi, i quali l'embrione può giungere a distruggere nei suoi tessuti: cosa che meglio sarà apprezzata quando riferirò i risultati degli esperimenti fatti con queste ultime dosi, portando a schiusa i rispettivi pulcini delle uova infettate, alcuni dei quali per tutta la lunga loro vita non hanno presentate forme tubercolari.

A questo proposito dirò, che se l'embrione ha il potere di distruggere le dosi infinitesimali di bacilli tubercolari nella maggioranza dei casi (per esempio  $\frac{1}{500}$  di cc. della soluzione di bacilli innestato per uovo), può qualche embrione di questa serie di ricerche (a 18 giorni di vita) dare ancora coltura stentata dal fegato e dallo stomaco: ed ancora la maggior parte degli embrioni innestati con questa dose infinitesimale divenuti pulcini adulti può non dare manifestazioni tubercolari durante la loro vita; uno solo di essi morì con tubercolosi miliare cranica e dopo un anno dalla schiusa: dopo tutto ciò si può dire, che l'embrione se non assolutamente, almeno nella maggioranza dei casi è capace di distruggere le dosi di bacilli minime mortali pel pollo adulto, e pel pulcino nato da uova sane: poichè un pollo adulto con  $\frac{1}{500}$  di cc. di soluzione di bacilli tubercolari muore sempre di tubercolosi, se questa dose viene iniettata nella sua vena ascellare, la stessa via dell'infezione dell'embrione, cioè la via sanguigna della vescica allantoide, mentre l'embrione sopravvive e divenuto pulcino non muore tubercolotico.

#### SETTIMA SERIE DI ESPERIMENTI.

*Trasformazione delle forme cocciche in bacilli riscontrate nei tessuti embrionali, sia coltivate sui sostrati nutritivi, che nei tessuti dei pulcini venuti a schiusa.*

Nell'albumina circostante all'embrione vivente il bacillo tubercolare subiva sotto l'influsso di questo essere una trasformazione in sfere o di piccoli cocci, e questo fatto si rendeva sempre più manifesto in ragione diretta, che si avanzava l'evoluzione dell'embrione, quando maggiormente durava l'influsso dello stesso sul bacillo.

Il bacillo, integro nella sua forma, assorbito dai vasi della vescica allantoide perveniva nel fegato, dopo le prime 24 ore veniva trasformato in forme sferiche in questo organo e nello stesso stomaco dell'embrione il bacillo subiva la stessa fase coccica.

Questa costante fase di trasformazione del bacillo tubercolare nei tessuti dell'embrione accennava alla possibilità, o che il bacillo per essere distrutto dai tessuti dell'embrione subiva prima questa fase involutiva, o perchè nei tessuti dell'embrione non trovando le condizioni opportune di sviluppo subiva questa fase regressiva, o che finalmente era distrutta dall'embrione la parte del bacillo meno resistente e restavano invece le sue forme durature, equivalenti delle spore.

Intanto la coltura fatta sia dall'albumina, che dal fegato e stomaco dell'embrione, che contenevano solamente queste forme cocciche, diede sempre colonie di bacilli nella loro forma regolare; questo fatto fa sorgere nell'animo del ricercatore, che le forme sferiche non sono fasi involutive del bacillo della tubercolosi, ma stiano a rappresentare le forme germinali durature.

E negli stessi tessuti dei pulcini venuti a schiusa non si contenevano che queste forme cocciche, ma dopo passato un certo tempo dalla schiusa si notava invece la comparsa di bacilli e con essi l'inizio della formazione del tubercolo nel fegato.

Per assistere al modo come il bacillo della tubercolosi avesse origine da quelle forme cocciche riscontrate nei tessuti dell'embrione, ho istituite una serie di ricerche in proposito.

I. Ho aperto delle uova al ventesimo giorno dell'incubazione, (avendo innestati i bacilli a principio della stessa), ho esaminato il fegato e l'ho messo in coltura, ed ho seguito il giornaliero sviluppo del bacillo dalle forme cocciche.

II. Ho aperto uova (innestate a principio dell'incubazione), al quindicesimo giorno della stessa, facendo la ricerca come nel caso precedente.

III. Ho aperto uova, (innestate a metà dell'incubazione), al ventesimo giorno della stessa, ed ho seguito la ricerca come nel primo caso.

IV. Ho aperto uova, (innestate a metà dell'incubazione), al quindicesimo giorno della stessa, ed ho fatto la ricerca come nei casi precedenti.

Da alcuni di questi fegati si fecero dei preparati per strisciamento su lastre e da altri i tagli microscopici per svelare sotto quali forme si trovava il bacillo.

Il fegato di altri embrioni, a parità di condizioni, fu trasportato sui tubi di siero coagulato in totalità senza fare strisciamenti sullo stesso siero, per far servire al bacillo lo stesso fegato, come terreno nutritivo, e ciò allo scopo poi di raffrontare lo sviluppo del bacillo nei sostrati morti con quello nei sostrati vivi del pulcino, nato da uova coll'identica dose infettate, ed ucciso il pulcino in questi ultimi casi a diverse epoche dopo la schiusa, ed esaminatone il fegato coi tagli microscopici.

In questi casi il siero di sangue servì solamente da sostegno e non da mezzo nutritivo e ciò viene affermato dal fatto, che mai colonie di bacilli si svilupparono sul siero, ma solamente sui pezzi di fegato trapiantati.

Questi fegati furono tenuti a 37° ed esaminati da 24 ore in 24 ore dopo dell'innesto, finchè non si notò lo sviluppo del bacillo e la scomparsa delle forme cocciche.

Le colorazioni dei preparati dei fegati coltivati, fatti per strisciamento, furono fatte col violetto di genziana o colla fuschina corbolica.



Le forme sferiche, man mano che passava il periodo della coltura, divenivano più grandi, alcune volte facevano notare un punto centrale colorato, poi un alone all'intorno incolore e finalmente una membrana esterna o zona esterna colorata, però non sempre fu possibile di avere questa immagine costante dei diversi strati della forma coccica, e perciò non è tradotta in figura, ma tutto milita in favore, che queste forme sferiche rappresentino delle individualità da cui aveva origine il bacillo, e si potrebbe dire, che il punto centrale colorato rappresenta il nucleo, l'alone incolore l'endoplasma, e l'alone esterno colorato l'ectoplasma; un altro fatto degno di nota è che queste forme sferiche prima di divenire bacilli si moltiplicano, come si vedrà dalle figure, e perciò si è autorizzati a ritenere, che noi abbiamo tutti i caratteri degli elementi cellulari attivi. Questi fatti starebbero a confermare sempre più le vedute del Nakanishi, il quale ammette, che il nucleo dei batterii si divide in diversi nuclei, intorno ai quali si divide ancora il protoplasma e nascono i nuovi batterii (<sup>1</sup>).

*Ricerche intorno alle colture dei fegati degli embrioni infettati.*

CATEGORIA I.

Una serie di uova furono innestate con  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli e vennero queste aperte a venti giorni d'incubazione; nei preparati del fegato non si riscontrarono che forme cocciche.

Dopo 36, 60, 80 ore, quattro, cinque, sei, sette giorni di stufa si riscontrarono sempre forme cocciche.

Dopo nove giorni comparirono bacilli piccolissimi e scomparirono le forme sferiche.

Dopo dieci giorni aumentò sempre il numero dei bacilli.

Dopo undici, dodici e tredici giorni si riscontrano solamente bacilli.

CATEGORIA II.

Molte uova furono innestate a principio dell'incubazione con  $\frac{1}{10}$  di cc. di soluzione di bacilli e furono queste aperte al quindicesimo giorno.

Nel fegato non si riscontrarono che forme sferiche.

Dopo 24, 48, 72, 96 ore e dopo cinque, sei, sette ed otto giorni di stufa si trovarono solamente forme cocciche.

Dopo nove giorni presenza di bacilli e forme sferiche.

Dopo dieci giorni forme sferiche e bacilli.

Dopo undici giorni forme sferiche e bacilli.

Dopo dodici e tredici giorni abbondanti bacilli di forma regolare e scomparsa di forme sferiche.

CATEGORIA III.

Una serie di uova venne innestata al decimo giorno dell'incubazione con  $\frac{1}{10}$  di cc. della soluzione di bacilli ed aperte queste al ventesimo giorno.

(<sup>1</sup>) Nelle mie ricerche in corso intorno alla tubercolosi bovina ho potuto notare, che le forme sferiche, contenute nel bacillo, danno origine a bacilli piccoli, quantunque siano ancora legati all'antico bacino — e così mi sono ancora convinto che le forme sferiche sieno delle spore.

Nel fegato non si riscontrarono, che forme sferiche.

Dopo 36, 60, 84 e 96 ore di stufa si riscontrarono delle forme sferiche.

Dopo cinque giorni e mezzo si riscontrarono forme sferiche, le quali presentavano l'aspetto di diplococco o la forma di piccolissimi bacilli (fig. VIII e IX).

Dopo sei giorni e mezzo si ebbe lo stesso reperto.

Dopo sette giorni e mezzo forme sferiche e piccoli bacilli (fig. X) e così egualmente dopo otto giorni e mezzo (fig. XI).

Dopo nove e dieci giorni e mezzo abbondanza di bacilli, alcuni piccoli ed altri grossi (fig. XII).

Dopo undici, dodici, tredici e quattordici giorni si riscontrarono solamente bacilli (Fig. XIII).

#### CATEGORIA IV.

Ad una serie di uova venne a metà dell'incubazione innestato  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli ed aperte queste uova al quindicesimo giorno. Nel fegato non si riscontrarono, che forme sferiche.

Dopo 24, 48, 72, 96 ore in stufa non si riscontrarono, che forme sferiche.

Dopo cinque giorni e mezzo forme sferiche, in mezzo alle quali comparve qualche piccolo bacillo.

Dopo sei giorni scarsi bacilli e forme sferiche.

Dopo sette giorni cominciarono ad essere più abbondanti i bacilli e meno abbondanti le forme sferiche.

Dopo otto e nove giorni a fianco ai bacilli si trovarono ancora forme sferiche.

Dopo dieci giorni abbondanza di bacilli e scarse forme sferiche.

Dopo undici, dodici e tredici giorni si riscontrarono solamente forme di bacilli.

Da queste ricerche si ricava il fatto, che gradatamente che scomparivano le forme sferiche comparivano i bacilli, prima piccolissimi e poi s'ingrandivano; essi non sono che una graduata trasformazione delle forme sferiche, le quali prima si moltiplicano e poi si trasformano in bacilli e questo fatto si ricava dall'osservare, che mentre le forme sferiche sono scarse nel fegato appena estratto dall'embrione, si rendono abbondanti nei giorni successivi nella coltura del fegato tenuta nella stufa, perchè prima dette forme sono isolate, e poi compariscono in accumuli di tre a quattro ed a forma di diplococchi o di piccole catene di cocci (fig. X).

Da queste osservazioni si ricava ancora un altro fatto, che per quanto maggiore è stato il tempo che l'embrione ha avuto influsso sul bacillo, per altrettanto le forme sferiche impiegano maggior tempo per dare origine al bacillo; infatti, mentre nei fegati degli embrioni provenienti da uova innestate a principio dell'incubazione ed aperte a 15 e 20 giorni della stessa, la comparsa del bacillo non avveniva prima dell'ottavo giorno nella coltura tenuta in stufa: nelle colture poi dei fegati di embrioni provenienti da uova innestate al decimo giorno d'incubazione ed aperte al quindicesimo e ventesimo giorno dell'incubazione il bacillo compariva dopo cinque giorni della dimora nella stufa.

Noi assisteremo ad un fatto quasi identico nel modo di comportarsi del bacillo nei tessuti del pulcino, se le uova dalle quali pervennero i pulcini furono innestate

a principio od a metà dell'incubazione, perchè è più precoce la comparsa del tubercolo nel secondo che nel primo caso.

## OTTAVA SERIE DI ESPERIMENTI.

### *Intorno alla trasformazione delle forme sferiche in bacilli nei tessuti dei pulcini.*

Da tutte le ricerche finora fatte risulta, che le forti dosi di bacilli tubercolari non possono essere distrutte dall'embrione, ma esso invece li trasforma nei suoi tessuti in forme sferiche, potendo invece distruggere le dosi piccole di bacilli nella maggioranza dei casi, ciò che non verificasi nel pollo adulto.

Ora si tratta di sapere il destino delle forme sferiche annidate nei tessuti dei neonati, se queste siano capaci di trasformarsi in bacilli, come si è osservato nei fegati degli embrioni tenuti sui sostrati nutritivi nella stufa, e quanto tempo impiegano per simile evoluzione in bacilli le forme cocciche: o se i tessuti viventi dei pulcini oppongono una resistenza allo sviluppo del bacillo, ed alla loro volta sieno capaci di completare la distruzione delle forme sferiche: o finalmente, se poi tutto ciò non avviene, sieno le forme sferiche o la loro trasformazione in bacilli, le forme viventi che determinano il tubercolo nei tessuti dei pulcini molto tempo dopo dalla schiusa.

Siccome coll'analisi istologica nel fegato dei pulcini nel giorno della schiusa (ancora quando le uova, dalle quali essi pulcini erano schiusi, fossero state innestate con forti dosi,  $\frac{2}{10}$  di cc.) non fu riscontrato il tubercolo, pure non pertanto in questo organo erano penetrati i bacilli fino dal nono giorno dell'incubazione, cioè circa dodici giorni prima dalla schiusa, mentre nel pollo adulto dopo cinque giorni dall'innesto di bacilli nella vena ascellare già si trova il tubercolo nel fegato; per questo diverso modo di comportarsi dell'embrione in rispetto al pollo adulto si vollero ammazzare una serie di pulcini, a diversa epoca dalla schiusa, per colpire le ulteriori fasi della evoluzione delle forme sferiche contenute nel fegato, sia per mezzo dell'esame istologico, che per mezzo delle colture.

### CATEGORIA I.

#### *Pulcini le cui uova furono innestate con $\frac{2}{10}$ di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari all'inizio dell'incubazione.*

Osservazione I. — Pulcino ucciso dopo 24 ore dalla schiusa: un frammento del fegato venne coltivato su siero di sangue, che dopo circa quaranta giorni fece notare colonie di bacilli; il resto del fegato venne conservato per l'analisi istologica, la quale diede il seguente risultato: nei numerosi tagli si riscontrarono forme sferiche e non bacilli e la struttura la più normale del fegato, le forme sferiche erano legate agli endotelii vasali o libere nel sangue.

Osservazione II. — Dopo cinque giorni si uccise il pulcino; la coltura del fegato fu fertile, ma stentata; l'esame istologico del fegato fece notare forme sferiche e non bacilli, e le cellule epatiche presentarono una rarefazione del protoplasma, mentre altre cellule epatiche erano atrofizzate, facendo ben rilevare la rete sanguigna.

Osservazione III. — Dopo dieci giorni si uccise un pulcino; dal fegato si ottenne coltura; dall'esame istologico risultò che non esistevano bacilli ed il fegato era di aspetto normale.

Osservazione IV. — Dopo quindici giorni si uccise un pulcino; l'esame istologico fece notare la struttura normale del fegato e qualche forma sferica, la coltura restò sterile.

Osservazione V. — Dopo venti giorni si uccise il pulcino; l'esame istologico del fegato fece rilevare non veri tubercoli ben organizzati, ma accumuli di bacillini e forme sferiche contenute nelle cellule epatiche.

Quest'ultimo fatto ci fa apprendere, che il bacillo a grandi dosi iniettato nelle uova può esser trasformato dall'embrione in forme sferiche, le quali tardivamente possono passare dalla forma sferica alla forma bacillare ancora nei tessuti del pulcino, come avvenne sui sostrati nutritivi.

#### CATEGORIA II.

Si volle ancora avere la prova, che il bacillo tubercolare innestato in minor dose, e non venendo dai tessuti embrionali del tutto distrutto, esso bacillo ancora nei tessuti del pulcino può resistere sotto la sua forma sferica, ma poi trasformato di nuovo in bacillo può dare origine tardivamente alla formazione dei tubercoli.

Si fecero venire a schiusa dei pulcini, le cui uova nell'inizio dell'incubazione furono innestate con  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari.

Osservazione I. — Dopo 24 ore si uccise un pulcino; la coltura del fegato fu fertile; l'esame microscopico fece rilevare forme sferiche, grosse come piccoli cocci, isolate e di tratto in tratto addossate alle pareti vasali, o libere nel sangue, alcune incluse nelle cellule epatiche o nel protoplasma di qualche corpuscolo rosso del sangue.

Osservazione II. — Si uccise il secondo pulcino al decimo giorno dalla schiusa; le colture del fegato furono fertili; l'esame istologico non fece rilevare forme sferiche.

Osservazione III. — Si uccise il pulcino dopo diciotto giorni della schiusa; le colture del fegato furono fertili; l'esame istologico fece rilevare degli accumuli di leucociti, in mezzo ai quali non fu possibile riscontrare bacilli; in altri punti del fegato si vedevano forme sferiche o bacillini piccolissimi contenuti nelle cellule epatiche.

Osservazione IV. — Si uccise il pulcino dopo ventiquattro giorni dalla schiusa, la coltura del fegato fu fertile; l'esame istologico del fegato fece notare tubercoli formati, alcuni fatti a preferenza da elementi linfoidi ed in mezzo agli stessi si riscontrarono bacilli.

Osservazione V. — Si uccise il pulcino dopo trentasei giorni dalla schiusa: la coltura del fegato fu fertile, l'esame istologico fece notare infiltramenti di leucociti in accumuli circoscritti senza che fra gli stessi si riscontrassero bacilli.

Quest'ultimo fatto ci fa supporre che le dosi minori di bacilli tubercolari innestate alle uova non vengono nè dall'embrione, nè dal pulcino distrutte, ma che si può nei tessuti del pulcino sviluppare il bacillo dalle forme sferiche dopo venti giorni dalla schiusa, ma ancora dopo trentasei giorni dalla schiusa non sempre è formato il tubercolo con le sue note caratteristiche.

Raffrontando il risultato ottenuto dalla coltura del fegato dell'embrione sui sostrati nutritivi col reperto istologico del fegato del pulcino, si nota, che mentre sui sostrati nutritivi inerti le forme sferiche davano origine al bacillo dopo circa nove giorni, nei tessuti viventi del pulcino questo fatto avveniva dopo circa venti giorni.

## NONA SERIE DI ESPERIMENTI.

### *Decorso della tubercolosi acquisita dei polli adulti.*

Assodato il fatto, che il bacillo tubercolare sotto la sua forma sferica era contenuto nei tessuti embrionali, e se da questi non veniva distrutto si trasformava di nuovo in bacillo nei tessuti dei neonati per dare origine al tubercolo, sorgeva una questione: cioè se la tubercolosi, il cui germe patogeno era passato attraverso l'embrione, avesse lo stesso decorso della tubercolosi acquisita del pollo adulto nei neonati provenienti da uova infettate.

Nè questa questione è oziosa, perchè quando si fa l'esame del bacillo tubercolare nei tessuti dei polli adulti non si nota, che esso si trasforma prima in forma sferica e poi di nuovo in bacillo per dare origine al tubercolo, questo fatto avviene solamente nei tessuti embrionali; e perciò le cose cambiano, e costituiscono una questione di alta importanza biologica per il decorso della tubercolosi di origine embrionale e di quella acquisita, questione che interessa ancora da vicino la clinica.

E per ciò la necessità di conoscere prima il decorso di una tubercolosi acquisita per meglio giudicare quello della tubercolosi di origine embrionale; tanto più che la clinica nella specie umana fa notare una differenza fondamentale tra tubercolosi ereditaria e quella acquisita; la prima è spesso torpida, localizzata nelle ossa, nelle ghiandole linfatiche, la seconda è per lo più polmonale ed ha un decorso ancora più rapido della prima.

Per risolvere questa questione si fecero una serie di ricerche sui polli adulti, cioè innestando ad essi diverse dosi di bacilli tubercolari, come furono adoperate per le uova, ma la via dell'innesto fu ora la sanguigna ed ora l'addominale prescelta (per infettare i polli adulti) come difatti avviene per la infezione dell'embrione, il quale riceve i bacilli per mezzo della corrente sanguigna della vescica allantoide e per la via addominale per mezzo dell'albumina residuale, contenente bacilli o forme sferiche, la quale albumina penetra nella cavità addominale negli ultimi giorni, essendo aderente alla membrana vitellina ispessita.

### CATEGORIA I.

A quattro polli adulti si innestò nella cavità addominale una dose doppia di quella per le uova, cioè  $\frac{4}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari.

Osservazione I. — Pollo ucciso dopo sedici giorni con tubercolosi peritoneale e del fegato.

Osservazione II. — Pollo morto dopo ventisei giorni con tubercolosi miliare del peritoneo e del fegato.

Osservazione III. — Pollo morto dopo due mesi con tubercolosi epatica, splenica e del peritoneo.

Osservazione IV. — Pollo morto dopo settantatre giorni con tubercolosi epatica, splenica e peritoneale.

#### CATEGORIA II.

Per la cavità peritoneale nell'embrione entra una piccola quantità di bacilli, ma la massima parte penetra per mezzo della vescica allantoide in questo essere, perciò nella categoria prima si raddoppiò la dose, per la via addominale, pel pollo adulto, quantunque l'esperimento non fosse del tutto simile a quello dell'embrione, giacchè lo stesso assorbe forme bacillari dalla via del sangue e dalla via del peritoneo, ma innestata al pollo adulto nella cavità addominale una dose maggiore di bacilli, questi potevano penetrare ancora nel sangue dello stesso per le vie linfatiche del peritoneo. Ma in questa seconda categoria per meglio avvicinarsi al modo come l'embrione è infezionato, si scelse pel pollo adulto preferibilmente la via sanguigna e si vollero usare dosi decrescenti, prima dosi doppie di quelle innestate alle uova e poi dosi uguali a quelle innestate nelle uova, ed era giusto cominciare con simili dosi elevate, dal momento che avevamo da fare con animali adulti del peso medio di 1500 grammi, quando il pulcino a schiusa pesa appena 30 grammi.

A quattro polli venne iniettato nella vena ascellare  $\frac{4}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli.

Osservazione I. — Il pollo morì dopo ventiquattro giorni con classica tubercolosi splenica ed epatica.

Osservazione II. — Pollo morto dopo trentun giorni con tubercolosi classica del fegato e della milza, il fegato era enormemente ingrandito.

Osservazione III. — Il pollo morì dopo trentadue giorni con tubercolosi splenica ed epatica.

Osservazione IV. — Il pollo morì dopo quarantacinque giorni con tubercolosi splenica ed epatica; il fegato enormemente ingrandito si era spontaneamente rotto, e perciò si trovò emorragia nella cavità addominale.

#### CATEGORIA III.

Innesto di  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli nella vena ascellare.

Osservazione I. — Pollo morto dopo ventisei giorni con tubercolosi del fegato e della milza.

Osservazione II. — Pollo morto dopo trentadue giorni con tubercolosi splenica ed epatica.

#### CATEGORIA IV.

A due polli venne iniettato nella vena ascellare  $\frac{1}{50}$  di cc. della solita soluzione di bacilli.

Osservazione I. — Pollo morto dopo quaranta giorni con tubercolosi non classica.

Osservazione II. — Pollo morto dopo quarantasette giorni con tubercolosi classica splenica ed epatica.

#### CATEGORIA V.

A due polli fu iniettato nella vena ascellare  $\frac{1}{100}$  di cc. della solita soluzione di bacilli.

Osservazione I. — Pollo morto dopo quarantacinque giorni con tubercolosi splenica ed epatica.

Osservazione II. — Pollo morto dopo quarantotto giorni con tubercolosi splenica ed epatica.

#### CATEGORIA VI.

Ad un pollo s'iniettò nella vena ascellare  $\frac{1}{200}$  di cc. della solita soluzione di bacilli e morì dopo cinquantaquattro giorni con tubercolosi miliare del fegato e della milza.

#### CATEGORIA VII.

Ad un pollo venne iniettato  $\frac{1}{1000}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari; morì dopo 38 giorni con tubercolosi del fegato e della milza.

#### CATEGORIA VIII.

Numerosi polli furono iniettati nella vena ascellare con  $\frac{1}{2000}$  di cc. della solita soluzione per chilogramma di animale e tutti morirono dai quarantacinque ai sessanta giorni con tubercolosi splenica ed epatica; essi servirono per altri esperimenti, dei quali parleremo nella seconda Memoria, servendo di controllo ai figli di genitori tubercolotici, che furono sottoposti all'infezione tubercolare nell'età adulta.

### DECIMA SERIE DI ESPERIMENTI.

#### *Decorso della tubercolosi acquisita dei pulcini nati da pochi giorni.*

Dagli esperimenti antecedenti si desume, che il pollo adulto è fortemente suscettibile alla tubercolosi aviaria, qualunque sia la via scelta dell'infezione, e la dose adoperata; esso nella maggioranza dei casi muore nello spazio di quaranta a sessanta giorni.

Si volle sapere il decorso della tubercolosi nei pulcini nati da uova sane ed innestati a 10-20-30 giorni dalla schiusa, innestando ad essi in proporzione la dose adoperata pel pollo adulto in ragione di peso.

La dose pel pollo adulto, in rispetto a quella adoperata per ciascun uovo infettato, era debolissima, e la dose perciò pel pulcino nato da uova sane diveniva in confronto di quella innestata alle uova quasi trascurabile.

#### CATEGORIA I.

S' innestò ad un pollo adulto del peso di 1610 grammi nella cavità addominale  $\frac{1}{2}$  cc. della solita soluzione di bacillo tubercolare e quattro pulcini di dieci giorni, provenienti da uova sane e del peso di 50 grammi, furono innestati egualmente nella cavità addominale; e per essere esatti nella misura da iniettare si sciolse prima il  $\frac{1}{2}$  cc. della soluzione di bacilli anzidetta in 3 cc. di brodo e di questa seconda soluzione se ne prese la trentesima parte in media, cioè  $\frac{1}{10}$  di cc. per pulcino della seconda soluzione.

Osservazione I. — Il pollo adulto morì dopo quarantasette giorni di tubercolosi.

Osservazione II. — Il primo pulcino morì di tubercolosi dopo trentaquattro giorni — tubercolosi epatica.

Osservazioni III-IV. — Due pulcini morirono dopo quarantaquattro giorni, con tubercolosi peritoneale della milza e del fegato.

Osservazione V. — Il quarto pulcino morì dopo cinquantasei giorni di tubercolosi.

#### CATEGORIA II.

Tre pulcini di venti giorni, provenienti da uova sane e del peso di 60 grammi, furono innestati nella cavità addominale in proporzione di un terzo di meno della dose della categoria antecedente in rispetto al loro peso, cioè  $\frac{1}{30}$  di cc. della seconda soluzione.

Osservazione I. — Il primo pulcino morì dopo venti giorni con lesioni non visibili ad occhio nudo, ma che il microscopio fece rilevare tubercolosi del fegato.

Osservazione II. — Il secondo pulcino morì dopo 22 giorni con tubercolosi visibile ad occhio nudo.

Osservazione III. — Il terzo pulcino morì dopo quarantasei giorni con tubercolosi visibile negli organi.

#### CATEGORIA III.

Quattro pulcini di un mese del peso di 75 grammi, egualmente provenienti da uova sane, furono iniettati nella cavità addominale con una dose metà di quella innestata ai pulcini di 10 giorni in proporzione al loro peso cioè  $\frac{1}{2}$  di cc. della seconda soluzione.

Osservazioni I e II. — Dopo quattordici giorni morirono due pulcini, senza lesioni di aspetto tubercolare nel fegato, ma l'esame istologico svelò l'inizio della formazione del tubercolo; fra gli elementi linfoidi accumulati si trovavano dei bacilli.

Osservazione III. — Il terzo pulcino morì dopo diciannove giorni e con lesioni microscopiche come nel caso precedente.

Osservazione IV. — Dopo 22 giorni morì l'ultimo pulcino colle stesse lesioni microscopiche dei casi precedenti.

Da questi fatti si può dedurre, che il pulcino nato da uova sane non resiste all'infezione tubercolare, come il pulcino nato da uova infettate, pure avendo esso una dose molto piccola in rispetto a quella, che contiene il pulcino nato da uova infettate; inoltre si ricava un altro fatto, che la resistenza del pulcino nato da uova sane diminuisce per quanto più esso si avvanza nel suo sviluppo.

Infatti noi abbiamo osservato pulcini di dieci giorni che morirono dopo quarantaquattro giorni in media dall'infezione, avendo nel loro corpo ricevuto una dose di bacilli



proporzionata al loro peso in rispetto a quella del pollo adulto, e pulcini di un mese, che morirono dopo diciotto giorni in media dalla avvenuta infezione, con una dose metà di quella innestata al pollo adulto, cioè per ciascun pulcino in proporzione del loro peso  $\frac{1}{100}$  di cc. della prima soluzione; e perciò risulterebbe da questi fatti, che la naturale opposizione dei tessuti embrionali verso il bacillo della tubercolosi si vada perdendo col progredire della età fuori dell'uovo; ciò che non pare avvenire nei pulcini nati dalle uova infettate, e pare anzi che la naturale resistenza embrionale venga conservata nel pulcino nato da uovo infettato nell'ulteriore suo sviluppo dopo la schiusa, e specialmente se le uova furono innestate con piccole dosi di bacilli, come si vedrà da ulteriori ricerche; e le dosi piccole, che io qui invoco, sono sempre dosi elevatissime per l'embrione in rispetto a quelle, che finora si sono innestate sia ai polli adulti, sia ai pulcini, in proporzione del peso di questi tre esseri.

Interessante è un fatto osservato nelle nostre ricerche a proposito della reazione dell'embrione contro i bacilli tubercolari a secondo l'età della sua evoluzione, ed è quello che sto per dire:

A diciotto giorni dell'incubazione furono iniettate alcune uova con  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari; dose enorme per l'embrione in rispetto al peso suo in confronto con quello del pollo adulto e del pulcino nato da uova sane; da queste uova infettate nacquero due pulcini dopo 48 ore dall'innesto; e di essi si ebbe il seguente risultato: uno fu ucciso dai topi dopo tre mesi e mezzo dalla schiusa e nel suo fegato presentò tubercolosi: l'altro perchè emaciato, dopo sei mesi fu ucciso, e si trovò tubercolosi della milza, del fegato e del polmone.

Ora in questi due esempi noi abbiamo appena due giorni dell'influsso dell'embrione sul bacillo della tubercolosi ricapitato nei suoi tessuti; e sono bastati a far resistere in vita uno dei pulcini per circa sei mesi, ciò che non avviene per un pollo adulto con l'eguale dose di bacilli.

Si potrebbe obiettare, che in due giorni si sono assorbiti dai vasi della vescica allantoide pochi bacilli e perciò la lunga durata in vita per sei mesi del pulcino nato da uova infettate; io debbo concedere, che realmente la dose di bacilli assorbita sia stata piccola, ammettiamo la duecentesima parte della dose innestata e perciò  $\frac{1}{2000}$  di cc.; ora noi sappiamo, che questa dose è ancora enorme per l'embrione in rispetto al pollo adulto, il quale muore in media dopo due mesi di tubercolosi con l'eguale dose, ed intanto il pulcino ha resistito fino a sei mesi, e non morì spontaneamente, ma fu ucciso.

Ma ripeto non fu già assorbita una dose piccola di bacilli da questi due pulcini, venuti a schiusa, perchè gli embrioni compagni, le cui uova furono innestate colla stessa dose, al ventesimo giorno, cioè dopo 48 dall'innesto, contenevano nel fegato bacilli granulosi, e le colture del fegato, del contenuto dello stomaco, e del sangue del cuore furono fertilissime.

Tutti questi risultati per me militano sempre in favore del fatto, che il bacillo tubercolare, passato attraverso l'embrione, subisce tale influsso, anche per 48 ore, da ritardare la sua azione nei pulcini nati da uova infettate, e renderli perciò tardivamente tubercolotici in rispetto al pollo adulto ed ai pulcini nati da uova sane; questa interessante questione sarà largamente discussa e dimostrata nella serie degli esperimenti intorno al decorso della tubercolosi dei polli nati da uova infettate.

## UNDECIMA SERIE DI ESPERIMENTI.

*Intorno alla durata del tempo necessario per lo sviluppo del tubercolo nei tessuti del pollo adulto dopo la patita infezione.*

Per avere coscienza completa nello studio comparativo tra il meccanismo di azione del bacillo della tubercolosi passato attraverso l'embrione e quello passato attraverso il pollo adulto nella formazione del tubercolo, era necessario di sapere in quanti giorni si formava il tubercolo nei tessuti del pollo adulto, dopo che negli stessi era capitato il bacillo tubercolare, essendo noi già in possesso dell'epoca in cui si forma il tubercolo nei tessuti del pulcino nato da uova infettate.

Si volle perciò innestare ai polli la stessa dose, che si innestava alle uova, e la via prescelta fu la corrente sanguigna e l'addominale, vie per le quali perviene nei tessuti dell'embrione il bacillo assorbito dall'albumina circostante, ed i polli si uccisero a diversa epoca dall'infezione; però in questo studio comparativo resta sempre il fatto, che la dose innestata ai polli adulti in proporzione del loro peso era sempre pochissima in rispetto a quella innestata alle uova ed assorbita dall'embrione; il solo fatto, che possa invocarsi è che l'assorbimento da parte dell'embrione avviene per lo spazio di dodici giorni, pel pollo adulto avviene tutto una volta; ma calcolando le proporzioni delle dosi per questi due esseri, questo fatto si rende trascurabile e per ciò si stima che il rapporto della quantità del virus assorbito fosse ancora sproporzionato pei due esseri di confronto.

### CATEGORIA I.

Due galline furono iniettate nella vena ascellare con  $\frac{2}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli.

Osservazione I. — Dopo cinque giorni si ammazzò il pollo; nessuna lesione ad occhio nudo; coll'esame istologico nel fegato si trovarono piccolissimi accumuli di elementi linfoidi con presenza di bacilli, e molti di questi erano contenuti nelle cellule endoteliali dei vasi sanguigni, nella milza bacilli sparsi, ma non tubercoli in via di formazione.

Osservazione II. — Dopo quindici giorni si uccise il secondo pollo e ad occhio nudo si notò già il tubercolo miliare nella milza e nel fegato; coll'esame istologico si riscontrarono piccoli tubercoli: quelli del fegato fatti a preferenza di cellule epitelioidei e di qualche cellula gigante attornati da elementi linfoidi.

### CATEGORIA II.

A due galline s'iniettò nella vena ascellare  $\frac{1}{20}$  di cc. della solita soluzione di bacilli.

Osservazione I. — Dopo dieci giorni si uccise il pollo; nessuna lesione ad occhio nudo; l'esame istologico fece rilevare accumuli di leucociti con presenza di bacilli nel fegato.

Osservazione II. — Dopo quindici giorni si uccise l'altro pollo: coll'esame istologico nel fegato si trovarono piccolissimi noduli tubercolari, intorno ai vasi, fatti da elementi linfoidei e da bacilli.

### CATEGORIA III.

A due polli fu iniettato nella cavità addominale  $\frac{1}{20}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari.

Osservazione I. — Dopo cinque giorni si uccise un pollo e si notò inizio di processo flogistico nel mesentere; nel fegato coll'esame istologico si riscontrarono piccolissimi accumuli di elementi linfoidei nei quali era difficile riscontrare bacilli.

Osservazione II. — Il pollo fu ucciso dopo dieci giorni e coll'esame istologico fu riscontrato tanto nel peritoneo, che nel fegato la formazione del tubercolo con discreto numero di bacilli.

Da questi esperimenti si può dedurre il fatto, che un pulcino proveniente da uova infettate, alla sua schiusa, può contenere una dose maggiore di bacilli, che vengono innestati ad un pollo adulto, e pure non prima di venti giorni dalla schiusa presenta nei suoi tessuti la formazione di accumuli di leucociti con presenza di bacilli, mentre questo reperto si verifica nel pollo adulto dopo cinque giorni dall'infezione; se si calcola che il bacillo comincia a penetrare nei tessuti dell'embrione al decimo giorno dell'incubazione, si resta sorpresi, che dopo trenta giorni della dimora dei bacilli nel fegato del pulcino (nato da uova infettate), si trovi appena la stessa lesione, che trovasi in un pollo adulto dopo cinque giorni dall'infezione pur contenente quest'ultimo minor quantità di bacilli.

Da queste ricerche si ricava ancora un altro fatto, che l'embrione non solo si oppone all'azione dei bacilli nei suoi tessuti, ma che questo potere si mantiene ancora nei pulcini nati da uova infettate per qualche tempo dopo la schiusa, ciò che non avviene pel pulcino nato da uova sane.

Il potere dell'embrione infettato trasmesso al pulcino, dopo la schiusa, cioè quello di opporsi alla pronta azione del bacillo contenuto nei suoi tessuti, deve essere con tutta probabilità ad un principio di vaccinazione, di cui parleremo lungamente nella Memoria intorno ai figli dei genitori tubercolotici, con esperimenti di fatto; e questo potere finora assoluto sarebbe completamente embrionale di trasformare o di selezionare i prodotti dei bacilli tubercolari con potere vaccinante, ciò che finora non posso dire del pollo adulto in generale, meno per qualche caso eccezionale e sotto le condizioni di eccessive dosi di tossine ripetutamente agli stessi iniettate.

Da queste ricerche si ricava finalmente un altro fatto, cioè che le dosi infinitesimali di bacilli tubercolari non solo sono impediti nella loro azione dall'embrione durante il suo sviluppo, ma possono essere distrutte dallo stesso; ma se per caso esso embrione non le avesse distrutte durante il suo sviluppo, le distrugge quando diviene pulcino e questo fatto che verificasi nel pulcino nato da uova infettate non è nel potere del pollo adulto, nè dello stesso pulcino nato da uova sane; infatti un pollo adulto con  $\frac{1}{2000}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari muore di tubercolosi, ed il pulcino nato da uova infettate con questa dose non presenta tubercolosi nel decorso della sua vita, e perciò ci avviciniamo sempre al congetto della possibilità di un vaccino preparato dai poteri embrionali a spese dei prodotti del bacillo tubercolare distrutto, e trasmesso al pulcino dopo la sua schiusa per continuare a distruggere i bacilli residuali nei suoi tessuti.

## DODICESIMA SERIE DI ESPERIMENTI.

*Decorso della tubercolosi nei polli nati da uova infettate con diversa dose di bacilli ed a diversa epoca dell'incubazione.*

Negli esperimenti finora eseguiti si sono notati dei fatti i quali fanno pensare, che il decorso della tubercolosi dei polli provenienti dalle uova infettate durante la vita embrionale debba essere diverso da quello della tubercolosi acquistata dopo la chiusa, sia dai pulcini che dai polli adulti, ed i fatti su cui si poggia questa supposizione sono i seguenti:

1°. Il bacillo della tubercolosi innestato a principio della incubazione entra verso il nono giorno nei tessuti dell'embrione sotto forma di sfere, mentre il bacillo iniettato a metà d'incubazione può entrare colla sua forma regolare nei vasi della vescica allantoide, ma viene dai tessuti embrionali ancora trasformato in forma di cocchi, ciò che non fa il pollo adulto, quando il bacillo penetra nei suoi vasi sanguigni.

2°. Che dette forme sferiche per trasformarsi in bacilli nei tessuti dei pulcini nati da uova infette non impiegano meno di venti giorni dopo la schiusa.

3°. Che le colture ricavate dai tessuti embrionali, appartenenti ad uova infettate a principio dell'incubazione, erano sempre più scarse di quelle fatte dagli organi degli embrioni provenienti da uova infettate a metà dell'incubazione colla stessa dose di bacilli; certamente questo fatto accenna ad una influenza dei tessuti embrionali sulla vitalità del bacillo tubercolare.

4°. Che alcuni organi (fegato, stomaco) di embrioni di 18 a 20 giorni, appartenenti ad uova innestate a principio dell'incubazione, davano colture spesso sterili, ciò che fa supporre, che il bacillo tubercolare era stato distrutto nei tessuti embrionali, o per lo meno di molto diminuito di numero, quando la dose iniettata era piccola per ciascun uovo, però sempre mortale pel pollo adulto.

Innanzi a questi fatti accennati ed innanzi al bisogno della mente di sapere il modo di comportarsi della tubercolosi embrionale in confronto di quella acquisita nello stesso essere divenuto adulto, essendo diversi i due modi dell'infezione, fu necessario di fare una lunga serie di ricerche, infettando uova con diversa dose di bacilli ed a diversa epoca dell'incubazione, facendo venire a schiusa i pulcini, dei quali si seguì il decorso dell'infezione embrionale manifestatasi in essi in epoche lontane dalla schiusa.

### CATEGORIA I.

Si iniettarono quindici uova con  $\frac{2}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli e si posero sotto una chioccia; nacquero appena tre pulcini, perchè nove uova non erano fecondate, due con embrioni morti nell'inizio dell'incubazione, ed un uovo con embrione morto al sedicesimo giorno dell'incubazione.

#### *Storia dei tre pulcini.*

Dopo 15-16-17 giorni morirono i tre pulcini emaciati e senza tubercoli negli organi all'esame istologico, morti per intossicazione tubercolare.

CATEGORIA II.

Quindici uova vennero innestate a metà dell'incubazione con  $\frac{2}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari e nacquero dieci pulcini; in due uova i pulcini non ebbero la forza di schiudere, in un uovo si trovò l'embrione morto al diciassettesimo giorno d'incubazione, la coltura del fegato fu fertile e due altri pulcini morirono appena nati, e l'esame istologico in questi non fece rilevare nè bacilli, nè tubercoli nei loro tessuti.

*Storia dei dieci pulcini.*

Osservazione I. — Dopo dieci giorni morì un pulcino emaciato, coll'esame istologico non si riscontrarono nè bacilli, nè tubercoli, ma stasi, trombosi e zone necrotiche del fegato.

Osservazione II. — Dopo quattordici giorni morì un pulcino; forte emaciazione, nel fegato coll'esame istologico non si riscontrarono nè bacilli e nè tubercoli.

Osservazione III. — Dopo diciassette giorni morì il terzo pulcino emaciato; nel fegato all'esame istologico si riscontrarono delle chiazze necrotiche.

Osservazione IV. — Dopo ventotto giorni morirono due pulcini emaciati; uno di essi presentava nella cistifellea dei nodi grigiastri, però l'esame istologico non fece riscontrare bacilli negli infiltramenti linfoidi della mucosa, nel fegato invece si costatarono tubercoli con bacilli.

Osservazione V. — Dopo ventinove giorni morirono altri due pulcini; uno sulla superficie del fegato mostrò nodulini grigiastri, come pure nella sua cistifellea, l'altro pulcino nel solo fegato fece notare nodulini grigiastri; nel fegato dei due pulcini si notarono tubercoli con bacilli, mentre gli infiltramenti linfoidi della cistifellea non contenevano bacilli.

Osservazione VI. — Dopo trentatre giorni morirono tre pulcini; in due si vedevano noduli grigi nel fegato, nel polmone e nella milza: l'esame istologico fece notare tubercoli fatti di elementi linfoidi e con discreto numero di bacilli.

CATEGORIA III.

A dieci uova s'innestò sul principio dell'incubazione  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli; nacquero appena tre pulcini, perchè le altre uova non erano fecondate.

*Storia dei tre pulcini.*

Osservazione I. — Dopo tredici giorni morì un pulcino emaciato; l'esame istologico del fegato, polmone e milza non fece riscontrare nè bacilli, nè tubercoli.

Osservazione II. — Dopo trentaquattro giorni morì il secondo pulcino emaciato con qualche punto grigiastro nel parenchima del fegato, nel quale si riscontrarono tubercoli con bacilli.

Osservazione III. — Dopo quaranta giorni morì il terzo pulcino emaciato, qualche nodulo grigiastro nel fegato; l'esame istologico fece notare, che il residuo della vescica ombelicale conteneva bacilli, e nel fegato tubercoli con bacilli.

#### CATEGORIA IV.

A principio dell'incubazione s'innestarono venti uova con  $\frac{1}{20}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari.

Da tutte queste uova nacquero cinque pulcini; alcune uova non erano state fecondate ed in altre si trovò l'embrione morto a diversa epoca dell'incubazione.

##### *Storia dei cinque pulcini.*

Osservazione I. — Dopo tredici giorni morì un pulcino emaciato, ed all'esame istologico non si riscontrarono nè tubercoli, nè bacilli.

Osservazione II. — Dopo quattordici giorni morì un pulcino senza lesioni tubercolari.

Osservazione III. — Dopo diciassette giorni morì un pulcino senza lesioni tubercolari.

Osservazione IV. — Dopo ventun giorni morì un pulcino; all'esame istologico si trovò forte congestione epatica, ma nè bacilli e nè tubercoli.

Osservazione V. — Dopo ventiquattro giorni morì un pulcino ed all'esame istologico non si riscontrarono nè bacilli e nè tubercoli.

#### CATEGORIA V.

Quantunque la dose di  $\frac{1}{20}$  fosse più piccola delle antecedenti, pure la morte del pulcino fu precoce e sebbene il bacillo si fosse constatato con colture dei fegati dei due primi pulcini morti, pure tutti i restanti pulcini morirono di marasma tubercolare, prima che nei loro organi si fosse prodotta la tubercolosi; allora si sospettò, che i prodotti tossici, formatisi nell'albumina per la distruzione dei bacilli, fossero stati assorbiti ed avessero influito sulla precoce morte del pulcino e perciò si volle fare l'innesto a metà dell'incubazione, quando si hanno minor numero di bacilli distrutti e quindi minor dose di prodotto tossico.

A quindici uova s'innestò  $\frac{1}{20}$  di cc. della solita soluzione di bacilli.

Due uova non erano fecondate, un pulcino morì alla schiusa, perciò si ebbero dodici pulcini.

##### *Storia dei pulcini.*

Osservazione I. — Dopo sette giorni morirono due pulcini con fortissimo marasma e nessuna lesione tubercolare e nè bacilli.

Osservazione II. — Dopo quattordici giorni morì un pulcino con forte emaciazione e nessuna lesione tubercolare.

Osservazione III. — Dopo quindici giorni morirono due pulcini; l'esame istologico del fegato fece notare chiazze necrotiche delle cellule epatiche, ma senza bacilli.

Osservazione IV. — Dopo sedici giorni morì un pulcino morantico e con chiazze necrotiche del fegato e senza bacilli.

Osservazioni V-VI-VII. — Dopo diciassette, diciotto e diciannove giorni morirono tre pulcini egualmente emaciati, con chiazze necrotiche e senza bacilli nel fegato.

Osservazione VIII. — Dopo venti giorni morì un pulcino, fortemente emaciato; all'esame istologico si notarono accumuli di bacilli nei capillari sanguigni e degenerazione grassa delle cellule epatiche e pochi e scarsi accumuli di leucociti.

#### CATEGORIA VI.

Se la dose finora usata non fu mortale per l'embrione, fu mortale pel pulcino e nello stesso tempo mortale pel pollo adulto, e perciò si volle sempre più diminuire la dose, e si usò  $\frac{1}{40}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari per uovo.

Quindici uova furono innestate e messe ad incubazione sotto una chioccia, e nacquero appena due pulcini; le altre uova non erano fecondate e quattro contenevano embrione morto tra il diciottesimo e diciannovesimo giorno dell'incubazione.

#### *Storia dei pulcini.*

Osservazione I. — Dopo un mese morì un pulcino emaciato; nessuna lesione apparente negli organi e coll'esame istologico non si trovarono nè bacilli e nè tubercoli nel fegato.

Osservazione II. — Dopo trentuno giorni morì il secondo pulcino emaciato, ed all'esame istologico si osservarono piccoli tubercoli con bacilli.

#### CATEGORIA VII.

Avendo notato la morte precoce del pulcino, quantunque la dose dei bacilli fosse piccola, si suppose ancora che i prodotti tossici, formati nell'albumina pel disfacimento dei bacilli, sieno stati assorbiti ed abbiano infiacchiti gli embrioni da non poter distruggere molti bacilli penetrati dopo il decimo giorno nei loro tessuti; e per diminuire questa possibilità quattordici uova furono innestate con  $\frac{1}{40}$  di cc. della solita soluzione di bacilli a metà dell'incubazione, e nacquero otto pulcini, in due uova si trovò l'embrione morto negli ultimi giorni dell'incubazione e le altre uova non erano fecondate.

#### *Storia dei pulcini.*

Osservazione I. — Tutti i pulcini dal terzo al dodicesimo giorno dopo la schiusa morirono tutti e coll'esame istologico non si rilevarono nei loro tessuti nè tubercoli, nè bacilli.

#### CATEGORIA VIII.

Avendo notato, che molte delle uova non erano fecondate, ed avveniva precocemente la morte del pulcino ancora con dosi piccole di bacilli, mentre con dosi più grosse ( $\frac{1}{10}$  -  $\frac{2}{10}$  di cc.) si notò che la vita del pulcino era più protratta e non sapendo trovare altra ragione, nè nella virulenza della coltura e nè nelle condizioni igieniche in cui erano tenuti i pulcini, si ebbe il sospetto, che il pollaio non fornisse uova molto resistenti per vecchiezza dei polli; allora si cambiò la sorgente delle uova e si cominciò un'altra serie di ricerche.

A dodici uova s'innestò  $\frac{1}{20}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari al principio dell'incubazione e nacquero otto pulcini; in due uova l'embrione morì durante l'incubazione e due uova non erano state fecondate.

*Storia dei pulcini.*

Osservazione I. — Dopo 24 ore dalla schiusa morì un pulcino.

Osservazione II. — Dopo ventidue giorni morì un pulcino emaciato e coll'osservazione al microscopio si notarono piccoli tubercoli con bacilli nel fegato.

Osservazione III. — Morì un pulcino dopo trentadue giorni molto emaciato, e coll'esame istologico nel fegato si trovarono noduli tubercolari con bacilli.

Osservazione IV. — Un pulcino morì dopo quaranta giorni emaciato, e nel fegato si riscontrarono tubercoli con bacilli, e con iniziale fase caseosa del tubercolo; nel polmone si riscontrarono scarsi bacilli senza formazione di tubercoli.

Osservazione V. — Un pulcino morì dopo quarantadue giorni; nessuna lesione ad occhio nudo, e la stessa ricerca microscopica non fece notare nè nel fegato e nè negli altri organi lesioni tubercolari.

Osservazione VI. — Morì un pulcino dopo quarantasette giorni; ad occhio nudo nessuna lesione, nel fegato tubercoli con numerosi bacilli, come pure nel polmone coll'esame istologico.

Osservazione VII. — Dopo tre mesi e mezzo morì un pulcino emaciato e con tubercolosi del fegato e del polmone.

Osservazione VIII. — Dopo quattro mesi morì l'ultimo pulcino emaciato, poco sviluppato rispetto alla sua età, e nel fegato e nel polmone si riscontrarono tubercoli con abbondanti bacilli.

CATEGORIA IX.

Da questi esperimenti si notò la legge costante, che il tubercolo nei tessuti del pulcino, nato da uova infettate, non comparisce prima del ventesimo giorno dalla schiusa, mentre nel pollo adulto colla stessa dose di bacilli innestati nella vena ascellare, il tubercolo comparisce dopo cinque giorni dall'iniezione.

Ma le dosi finora adoperate erano sempre fortemente mortali pel pollo adulto, e l'embrione istesso non aveva avuto il potere di distruggere la maggior parte dei bacilli, e da ciò la precocità relativa della sua morte; allora si prese la dose di  $\frac{1}{20}$  di cc. della solita soluzione di bacilli, sempre ancora fortemente mortale pel pollo adulto e s'innestò alle uova.

Quindici uova furono innestate con questa dose e si posero sotto una chioccia; nacquero sei pulcini, in tre uova l'embrione era morto nei primi giorni dell'incubazione, in tre tra il decimo ed il dodicesimo giorno, nelle altre tre uova il diciassettesimo giorno.

*Storia dei pulcini.*

Osservazione I. — Dopo tre giorni morì un pulcino emaciato e senza bacilli nei suoi tessuti alla ricerca microscopica.

Osservazione II. — Dopo quattro mesi morì un pulcino con forte emaciazione e con tubercoli miliari nella milza e nel polmone; coll'esame istologico nel fegato non



si riscontrarono nè tubercoli e nè bacilli e nè residui di tubercoli guariti.

Nel polmone invece trovavasi un numero straordinario di tubercoli con abbondanti bacilli; la tubercolosi era sotto forma di bronchite ed alveolite.

Nella milza i tubercoli erano situati nei follicoli, di varia grandezza e con numerosi bacilli.

Osservazione III. — Dopo cinque mesi morì un pulcino emaciato e non si trovarono lesioni visibili ad occhio nudo, mentre l'esame microscopico svelò tubercoli con numerosi bacilli nel fegato, nella milza e nel polmone; in questi due ultimi organi più abbondanti del primo.

Osservazione IV. — Dopo cinque mesi e mezzo morì un pulcino emaciato, senza lesioni apprezzabili ad occhio nudo, mentre poi coll'esame istologico si riscontrarono tubercoli nel fegato, polmone e milza, ed egualmente si trovarono più bacilli in questi due organi, che nel primo.

Osservazione V. — Dopo un anno era moribondo un pulcino e fu ammazzato, molto emaciato con rigonfiamento delle cartilagini costali, grande quantità di noduli tubercolari di differente grandezza e di aspetto fibroso nel fegato; la milza era deformata, bernoccoluta, con pochi noduli grigiastri alla superficie e nel centro; i polmoni di aspetto normale.

I tubercoli del fegato e della milza erano fatti di masse caseose nel centro ed alla periferia di cellule epitelioidi e linfoidi e con enorme quantità di bacilli.

Osservazione VI. — Il sesto pulcino fu mangiato dai topi.

#### CATEGORIA X.

Trovata una dose di bacilli più compatibile colla vita del pulcino, nato da uova infettate, ma sempre fortemente eccessiva in rispetto al pollo adulto, che muore con questa stessa dose, si volle ora, a parità di condizioni di dose, osservare, se la quantità innestata a principio dell'incubazione fosse realmente più mortale pel pulcino, perchè al decimo giorno nei tessuti dell'embrione oltre a penetrare i bacilli, penetrano ancora i prodotti tossici generatisi dai bacilli disfatti nell'albumina nei primi dieci giorni dell'incubazione, e perciò sapendo il decorso della tubercolosi dei pulcini nati da uova infettate con  $\frac{1}{50}$  di cc. della solita soluzione di bacilli a principio dell'incubazione, era necessario sapere il decorso della tubercolosi dei pulcini nati da uova infettate a metà dell'incubazione colla stessa dose.

A quattordici uova s'innestò  $\frac{1}{50}$  di cc. della soluzione di bacilli a metà dell'incubazione.

Nacquero nove pulcini, uno appena nato morì, non essendo capace di rompere il guscio dell'uovo e fu aiutato a schiudere; dal suo fegato si ottennero colture di tubercolosi; in quattro uova l'embrione era morto prima dell'innesto del bacillo.

#### *Storia dei pulcini.*

Osservazione I. — Muore un pulcino dopo tre giorni, nessuna lesione all'esame istologico del fegato.

Osservazione II. — Dopo tredici giorni morì un pulcino senza lesioni tubercolari, ma coll'esame istologico si notò l'iperemia classica degli organi fino alla fase emorragica.

Osservazione III. — Dopo quarantacinque giorni morì un pulcino con nodulini visibili nel fegato; l'esame istologico fece rilevare nel polmone una quantità di piccoli bacilli negli alveoli polmonali con cellule polinucleate; alcune di queste cellule contenevano bacilli, i quali si trovavano ancora nei vasi sanguigni e nelle fessure linfatiche; nella milza vi erano tubercoli fatti di cellule polinucleate contenenti bacilli.

Nel fegato si trovò una trombosi dei capillari fatta da leucociti con bacilli, invece di formazione di tubercoli, una vera leucemia determinata dai bacilli tubercolari; le cellule epatiche erano atrofiche per la grande dilatazione dei vasi, come appunto si osserva nella leucemia.

Osservazione IV. — Morì un pulcino dopo sessantotto giorni emaciato; niente ad occhio nudo nel fegato, mentre nel polmone si vedevano nodulini miliari.

L'esame istologico fece constatare tubercolini fatti da cellule endoteliali nel fegato, però senza bacilli; nel polmone i tubercoli erano grossi e con numerosi bacilli, con alveolite ed endobronchite tubercolare.

Osservazione V. — Dopo settanta giorni morì un pulcino emaciato, nessuna lesione visibile ad occhio nudo; l'esame istologico nel fegato fece rilevare tubercoli in qualche tubo biliare, epitelio proliferato contenente bacilli; nel polmone nessun processo tubercolare; nella milza invece si trovarono tubercoli scarsi, ma con bacilli.

Osservazione VI. — Dopo 72 giorni morì un pulcino; nei polmoni tubercolosi miliare, nel fegato nessuna lesione apparente; l'esame istologico fece rilevare scarsi e piccoli tubercoli nel fegato senza bacilli, nel polmone tubercoli grossi e con numerosi bacilli.

Osservazione VII. — Dopo ottantasei giorni morì un pulcino fortemente emaciato, nel polmone masse di aspetto caseoso, negli altri organi niente; però all'esame istologico del fegato si trovarono tubercoli fibrosi senza bacilli, altri tubercoli erano fatti da cellule endoteliali, ma privi di bacilli; nel polmone enorme quantità di tubercoli miliari con numerosi bacilli; nella milza si trovarono egualmente numerosi tubercoli e con bacilli, però meno abbondanti di quelli del polmone, alcuni tubercoli erano sviluppati nell'interno dell'arterie, una vera endoarterite tubercolare.

Osservazione VIII. — Dopo centodue giorni morì un pulcino con tubercolosi polmonale ed epatica, nessuna lesione visibile nella milza; l'esame istologico del fegato fece notare noduli fibrosi senza bacilli; nel polmone tubercolosi in atto e con bacilli; nella milza scarsissimi tubercoli in fase cicatrizzale e senza bacilli.

Osservazione IX. — Dopo centodiciotto giorni morì l'ultimo pulcino; negli organi nessuna lesione apparente; l'esame istologico fece notare scarsi tubercoli nel fegato fatti da cellule epitelioidei con scarsi bacilli, nel polmone una vera endobronchite tubercolare con bacilli; nella milza tubercoli fatti da cellule epitelioidei e con numerosi bacilli.

#### CATEGORIA XI.

Essendosi notato il fatto, che i pulcini venuti a schiusa da uova infettate con  $\frac{1}{50}$  di cc. della solita soluzione di bacilli potevano presentare una tubercolosi, che accennava a guarigione, e specialmente quando i bacilli erano stati innestati a principio

dell'incubazione, questi fatti invertirono in parte le idee, che mi era formate dalle osservazioni precedenti, e sorse una idea in senso contrario: non era possibile, che il veleno tubercolare a piccolissime dosi assorbito al decimo giorno dell'incubazione, generatosi per disfacimento dei bacilli nell'albumina, determinasse una specie di vaccinazione contro i bacilli, che penetravano dopo il decimo giorno dell'incubazione? Se noi innestassimo dosi piccole di bacilli a principio dell'incubazione delle uova e tenessimo poi i neonati in migliori condizioni igieniche e protraendo così di più la vita dei pulcini, fino ad assistere alla guarigione completa della tubercolosi di origine embrionale, quando la stessa dose di bacilli fa morire il pollo adulto, non potremmo noi pensare ad una vaccinazione di origine embrionale, fatta dai prodotti tossici del bacillo tubercolare?

Su questa nuova serie di idee si poggiarono tutti gli esperimenti, che seguiranno.

A quindici uova s'innestò  $\frac{1}{50}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari e si posero ad incubare ed i pulcini non furono più tenuti in gabbie ma in un cortile spazioso e soleggiato.

Nacquero sette pulcini, uno fu schiacciato dalla chioccia appena nato, due uova non erano state fecondate ed in sei uova l'embrione era morto tra il sesto ed il decimo giorno dell'incubazione.

#### *Storia dei pulcini.*

Osservazione I. — Dopo trentun giorni morì un pulcino molto emaciato; all'esame istologico nel fegato non si riscontrarono tubercoli, come ancora negli altri organi.

Osservazione II. — Dopo due mesi morì un pulcino emaciato; nessuna lesione ad occhio nudo; l'esame istologico del fegato non fece notare tubercoli e nè bacilli, così pure nel polmone e nella milza.

Osservazione III. — Dopo quattro mesi e mezzo morì un pulcino; ad occhio nudo non si riscontrarono lesioni negli organi; l'esame istologico dimostrò invece tubercolosi nel fegato con numerosi bacilli, come pure nel polmone e nella milza; i bacilli erano più abbondanti nei tubercoli di questi due ultimi organi.

Osservazione IV. — Dopo undici mesi, essendo uno dei galletti moribondo fu ucciso; presentò oltre all'emaciazione ingrossamento delle cartilagini costali, grande quantità di noduli di aspetto tubercolare, di differente grandezza, fibrosi nel fegato, deformità della milza per noduli di aspetto giallastro, polmoni di aspetto normale; l'esame istologico fece notare tubercoli con grosse masse caseose nel centro, e cellule epitelioidee e linfoidi alla periferia e con enorme quantità di bacilli nel fegato; un simile reperto si trovò nella milza, nel polmone nessuna lesione.

Osservazione V. — Dopo diciassette mesi morì un galletto emaciato e si trovarono noduli grigiastri nel fegato e nel polmone, le colture degli organi restarono sterili; nel fegato i noduli erano fatti da un vero tessuto di un granuloma, fatto da cellule rotonde, noduli che si trovavano negli spazi portal, in tutto il resto stasi ed atrofia delle cellule epatiche e senza bacilli; così pure nel polmone.

Osservazione VI. — Dopo tre anni e sette mesi un gallo relativamente ben conservato si uccise, nessuna lesione ad occhio nudo, nè col più scrupoloso esame fatto al microscopio.

CATEGORIA XII.

Mentre il pollo adulto con  $\frac{1}{50}$  di cc. della solita soluzione di bacilli muore in media dopo 45 giorni dall'avvenuta infezione nella circolazione sanguigna, si è poi potuto notare, che i pulcini nati da uova innestate con la stessa dose a principio dell'incubazione e messi in buone condizioni igieniche hanno potuto sopravvivere, vincendo la infezione, quantunque i bacilli non fossero stati tutti distrutti dall'embrione, come rilevasi dagli esperimenti fatti colla stessa dose, aprendo le uova a diversa epoca dell'incubazione; e siccome in questa serie di ricerche si è potuto notare, che l'embrione era capace di potere fino ad un certo punto distruggere le dosi piccole di bacilli tubercolari, sempre però mortali pel pollo adulto, così si volle sempre più diminuire la dose di bacilli da innestarsi alle uova.

Ed ancora in questi esperimenti si tenne calcolo, di quando la dose fu innestata a principio dell'incubazione e quando a metà della stessa, e se gli animali furono tenuti in buone od in cattive condizioni igieniche, onde si potesse giungere a stabilire il fatto, se il pulcino possa realmente distruggere i bacilli residuali nei suoi tessuti, riportati dalla vita embrionale per un principio di vaccinazione embrionale.

Questo risultato, se avverrà, dimostrerà due fatti importanti, uno che le buone condizioni igieniche contribuiscono a rialzare i poteri fisiologici degli esseri, che riportano i bacilli nei loro tessuti dalla vita embrionale, come è il caso di alcuni figli dei genitori tubercolotici; l'altro fatto che realmente questi poteri fisiologici sono rialzati dal determinarsi una specie di vaccinazione coi prodotti tossici della tubercolosi nella vita embrionale, come difatti può avvenire per l'infezione vajolosa e sifilitica, sofferte nella vita embrionale.

Questa è una questione di grave interesse, che io ho tentato di risolvere con esperimenti, e la tratterò da vicino quando esporrò i miei risultati nella seconda Memoria riguardanti i discendenti dei polli tubercolotici.

Ciò premesso, si diminuì la dose della soluzione di bacillo della tubercolosi ad  $\frac{1}{100}$ ,  $\frac{1}{1000}$ ,  $\frac{1}{2000}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari per ciascun uovo, dose sempre mortale pel pollo adulto.

Si posero sotto una chioccia quindici uova innestate a principio dell'incubazione con  $\frac{1}{100}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari. I pulcini nati non furono tenuti sotto le buone condizioni igieniche per lo scopo di notare, che la mortalità aumenta, quantunque diminuita la dose di bacilli, se le resistenze organiche sieno diminuite.

Nacquero otto pulcini, il nono fu schiacciato dalla chioccia, in tre uova l'embrione morì nei primi giorni dell'incubazione, in tre uova l'embrione era morto verso il dodicesimo, diciassettesimo e diciannovesimo giorno della stessa.

*Storia dei pulcini.*

Osservazione I. — Dopo ventitre giorni morì un pulcino emaciato con ascesso all'ala destra e perforazione intestinale, ma nel fegato, nè tubercoli, nè bacilli si riscontrarono coll'esame istologico.

Osservazione II. — Dopo 48 giorni morì un pulcino emaciato, nessuna lesione ad occhio nudo, coll' esame istologico si trovò tubercolosi epatica e splenica.

Osservazione III. — Dopo tre mesi morì un pulcino, molto emaciato, con tubercolosi della milza, del polmone, il fegato di aspetto giallastro; coll' esame istologico si trovarono tubercoli nel polmone e nella milza, i quali erano grossi e tendevano a trasformarsi in estese masse tubercolari, nel fegato erano scarsi e piccoli i tubercoli.

Osservazione IV. — Dopo tre mesi e tre giorni morì un pulcino molto emaciato; qualche tubercolo miliare nella milza, il polmone, il fegato non presentarono lesioni apprezzabili; l' esame istologico svelò solamente tubercolosi nella milza.

Osservazione V. — Dopo tre mesi e mezzo morì un pulcino emaciato; nessuna lesione ad occhio nudo; l' esame istologico svelò nel fegato degenerazione grassa, nella milza e nel polmone qualche scarso tubercolo.

Osservazione VI. — Dopo tre mesi e venti giorni morì un pulcino emaciato; tubercolosi miliare del fegato e della milza; l' esame istologico svelò nella milza grossi tubercoli con masse caseose e scarsi bacilli, nel fegato scarsi e piccoli tubercoli con pochi bacilli.

Osservazione VII. — Dopo cinque mesi e mezzo morì un pulcino emaciato con tubercolosi del fegato e della milza; l' esame istologico svelò nel fegato scarsi tubercoli, piccoli e con pochi bacilli, sotto la pleura una massa caseosa con abbondanti bacilli, nella milza tubercoli più grossi e con centro caseoso e bacilli.

Osservazione VIII. — Dopo dieci mesi morì un pulcino ben nutrito, ammazzato da grossi topi; nè l' esame grossolano, nè l' istologico fecero svelare bacilli o tubercoli negli organi.

#### APPENDICE.

Dalle uova tenute in stufa per la ricerca degli embrioni a diversa epoca dell' incubazione nacque un pulcino il cui uovo fu innestato a principio dell' incubazione con  $\frac{1}{100}$  di cc. della solita soluzione di bacilli, e questo pulcino dopo quattro mesi e mezzo morì emaciato. In vita presentò torcicollo, e all' autopsia si rilevò tubercolosi miliare del polmone, e nessuna lesione nel cervello, nel fegato, e nel midollo spinale ad occhio nudo; l' esame istologico fece svelare tubercoli tanto nel polmone quanto nella milza con bacilli, nel fegato però tubercoli piccoli e privi di bacilli.

#### CATEGORIA XIII.

A 18 uova a metà d' incubazione s' iniettò  $\frac{1}{100}$  di cc. della solita soluzione di bacilli; in quattro uova l' embrione era morto prima dell' iniezione e perciò nacquero quattordici pulcini, che egualmente non furono tenuti in buone condizioni igieniche.

#### *Storia dei pulcini.*

Osservazione I. — Dopo dodici giorni morì un pulcino senza lesioni tubercolari.

Osservazione II. — Dopo sedici giorni morì un pulcino emaciato e senza lesioni tubercolari e bacilli nei suoi organi.

Osservazione III. — Dopo ventitre giorni morì un pulcino, nei suoi tessuti non si riscontrarono nè bacilli, nè tubercoli.

Osservazione IV. — Dopo ventisette giorni morirono tre pulcini, in due non si riscontrarono bacilli, nè tubercoli; in uno cominciava la formazione del tubercolo nel fegato.

Osservazione V. — Dopo trentatre giorni morirono due pulcini; coll'esame istologico si riscontrò tubercolosi epatica e polmonare in uno, nell'altro tubercolosi del solo fegato.

Osservazione VI. — Dopo trentanove giorni morì un pulcino emaciato, nel fegato noduli miliari, coll'esame istologico si trovarono tubercoli nel fegato e nella milza con bacilli.

Osservazione VII. — Dopo quarantatre giorni morì un pulcino; al solo esame istologico si trovò nel fegato tubercolosi, come pure nel polmone, nel fegato scarsi tubercoli e con pochi bacilli, nel polmone invece i tubercoli erano con numerosi bacilli.

Osservazione VIII. — Dopo cinquantaquattro giorni morì un pulcino; tubercolosi visibile nel fegato e nel polmone.

Osservazione IX. — Dopo due mesi morì un pulcino, col solo esame istologico nel solo fegato si trovarono scarsi tubercoli con pochi bacilli.

Osservazione X. — Dopo ottanta giorni morì un pulcino con tubercolosi miliare nel polmone, coll'esame istologico si rivelò nel fegato e nel polmone tubercolosi con bacilli.

Osservazione XI. — Dopo ottantatre giorni morì un pulcino fortemente emaciato e con tubercolosi miliare della milza, del fegato, del mesentero e del polmone; l'esame istologico fa rilevare, che i tubercoli erano scarsi e con piccoli bacilli.

#### APPENDICE.

Facendo gli esperimenti nella stufa per la ricerca dei bacilli nei tessuti embrionali, dalle uova innestate con  $\frac{1}{100}$  di cc. della solita soluzione di bacilli a metà dell'incubazione nacquero tre pulcini.

Osservazione I. — Dopo settantadue giorni morì un pulcino con tubercolosi, ed all'esame istologico si riscontrarono grossi tubercoli nel fegato e piccoli nella milza e con scarsi bacilli.

Osservazione II. — Dopo settantacinque giorni morì il pulcino tubercolotico; coll'esame istologico si riscontrarono tubercoli nella milza, e nel polmone con abbondanti bacilli, nel fegato i tubercoli erano piccoli e con scarsi bacilli.

Osservazione III. — Il terzo pulcino morì dopo sei mesi tubercolotico; l'esame istologico fece rilevare scarsi tubercoli con pochi bacilli nel fegato e nella milza, nel polmone all'opposto erano abbondanti i bacilli.

#### CATEGORIA XIV.

Coll'innesto di  $\frac{1}{100}$  di cc. della solita soluzione di bacilli nelle uova all'inizio della incubazione e quantunque i neonati fossero stati tenuti sotto pessime condizioni igieniche,

pure alcuni di essi mostrarono la tendenza alla guarigione della tubercolosi; allora si volle innestare ancora una serie di uova con  $\frac{1}{100}$  di cc. della soluzione solita di bacilli tenendo i nascituri invece nelle migliori condizioni igieniche, per potere riconoscere, se realmente la tubercolosi di origine embrionale possa guarire spontaneamente, anche quando il bacillo sia contenuto nei tessuti di polli divenuti adulti, ma nati da uova infettate; mentre che i polli nati da uova sane innestati colla stessa dose di bacilli muoiono rapidamente di tubercolosi, quando essi sono innestati dopo la schiusa o contano già degli anni.

Furono innestate tredici uova; nacquero dieci pulcini, le altre tre uova non erano state fecondate.

#### *Storia dei pulcini.*

Osservazione I. — Dopo un anno e cinque mesi morì un galletto emaciato; si trovarono nel fegato tubercoli fibrosi, che rappresentavano tubercoli in via di guarigione, tutto il resto del parenchima epatico era atrofico, eguali tubercoli fibrosi furono trovati nella milza; nel polmone poi atrofia, stasi e pneumonite reattiva intorno gli infarti sanguigni.

Osservazione II. — Dopo un anno cinque mesi e quattro giorni morì un pollo con qualche piccolo nodulo nel fegato. L'esame istologico fece rilevare stasi e noduli fibrosi cicatrizzati nel fegato, nella milza splenite interstiziale e periarterite dei follicoli linfatici.

Osservazione III. — Dopo ventitre mesi morì il terzo galletto; nessuna lesione ad occhio nudo; l'esame istologico del fegato, del polmone e della milza non fece rilevare traccia di tubercolosi.

Osservazione IV. — Dopo ventisette mesi si uccise il quinto galletto, relativamente ben nutrito, con scheletro deforme. Nella milza si trovò una massa di aspetto caseoso, la cui coltura restò sterile; l'esame istologico del fegato e del polmone non fece rilevare lesione tubercolare; la massa della milza risultò fatta di un focolaio caseoso tubercolare incapsulato e senza bacilli.

Osservazione V. — Dopo trentatre mesi si uccise il quinto galletto; nessuna lesione ad occhio nudo; l'esame istologico non svelò lesioni di aspetto tubercolare.

Osservazioni VI e VII. — Dopo quattro anni e due mesi si uccisero gli ultimi due galli ben nutriti, uno dei quali presentò nella milza due noduli grossi come un pisello di aspetto grigiastro, e fatta la coltura restò sterile; l'esame istologico fece rilevare massa caseosa e senza bacilli, ma incapsulata.

#### CATEGORIA XV.

S'iniettò una gallina nella vena ascellare con  $\frac{1}{1000}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari e nello stesso tempo furono iniettate colla stessa dose quattordici uova, le quali si posero ad incubare; il pollo adulto morì dopo cinquanta-quattro giorni di tubercolosi miliare; dalle uova nacquero sei pulcini, in tre si trovò l'embrione morto nei primi giorni dell'incubazione, tre uova non fecondate e due uova mangiate dalla chioccia.

*Storia dei pulcini.*

Osservazione I. — Dopo diciannove giorni morì un pulcino senza lesioni di ordine tubercolare.

Osservazione II. — Dopo trenta giorni morì un pulcino marantico, ma negli organi non si trovarono nè tubercoli, nè bacilli.

Osservazione III. — Dopo quattro mesi morì un pulcino che fu sempre di aspetto marantico, e presentò nel fegato e nella milza tubercoli con bacilli.

Osservazione IV. — Dopo sei mesi e giorni morì un pulcino senza lesioni apparenti nel fegato e nella milza, ma con neoformazioni plastiche peritoneali: l'esame istologico fece notare tubercoli nel fegato molto scarsi, abbondanti invece nella milza e con bacilli.

Osservazione V. — Dopo sette mesi morì un pulcino del peso di 332 grammi, mantenutosi in vita sempre piccino, con manifesta tubercolosi nella milza e con pericardite fibrinosa; l'esame istologico fece rilevare tubercolosi della sola milza.

Osservazione VI. — Dopo dieci mesi il pollo residuale forte, del peso di 1500 grammi, si sottopose all'infezione tubercolare con  $\frac{1}{1000}$  di cc. della solita soluzione tubercolare per chilogramma di animale, e il pollo di controllo fu iniettato colla stessa dose in proporzione del suo peso; questi morì dopo due mesi e mezzo di tubercolosi, il pollo proveniente dalle uova tuberculizzate morì dopo sei mesi, e senza accenni di focolai obsoleti nella milza, come sogliono presentare i polli guariti dall'infezione tubercolare embrionale, perciò il pollo si può considerare di essere guarito del tutto della tubercolosi di origine embrionale e morto con ritardo colla tubercolosi della seconda infezione.

Questo risultato con altri analoghi sarà riferito nella seconda Memoria.

CATEGORIA XVI.

Si entrò in un'altra serie d'idee, dopo le osservazioni fatte, se cioè un individuo, che ha sofferto la tubercolosi embrionale e di cui si è guarito, è capace di vincere la stessa infezione acquisita, ovvero si è reso più suscettibile, o finalmente guarito abbia acquistato i poteri di qualunque essere adulto proveniente da genitori sani, senza accenni ad immunità.

Queste idee, che saranno dimostrate con esperimenti nella seconda Memoria, mi fecero moltiplicare gli esperimenti con la dose di  $\frac{1}{1000}$  di cc. e porre i nascituri in ottime condizioni igieniche, migliori di quelle della categoria quindicesima, in cui per ragione di spazio di laboratorio non mi fu possibile in quell'esperimento; perciò io debbo alle stesse cattive condizioni igieniche dare la colpa, se in tutti i polli di quella categoria non si ebbe la guarigione assoluta della tubercolosi di origine embrionale.

A tredici uova venne iniettato  $\frac{1}{1000}$  di cc. della solita soluzione di bacilli e si posero sotto la chioccia.

Nacquero dieci pulcini, uno appena nato fu schiacciato dalla chioccia, in tre uova l'embrione era morto verso il diciottesimo giorno dell'incubazione.

Osservazione I. — Dopo quattro giorni morì un pulcino marantico.



Osservazione II. — Dopo otto giorni morì un pulcino marantico.

Osservazione III. — Dopo tre mesi e mezzo morì un pulcino marantico e senza lesioni tubercolari.

Osservazioni IV e V. — Dopo cinque mesi e giorni nel pollaio si sviluppò il colera di pollo, e tra quelli morti due appartenevano a questa categoria, nei quali tranne nel fegato la presenza di forme di cocchi, come pure nel sangue e con chiazze necrotiche nello stesso fegato, non fu possibile riscontrare nè bacilli, nè tubercoli, e perciò ritengo questi due polli guariti dalla infezione tubercolare di origine embrionale.

Osservazione VI. — Dopo sei mesi e giorni morì un pulcino, il quale pesava 415 grammi con tubercolosi epatica e splenica.

Osservazione VII. — Dopo un anno morì un polletto del peso di 720 grammi con tubercolosi miliare del fegato, della milza e con masse di aspetto tubercolare nel peritoneo; esso era un animale infecondo, perchè essendo stato in contatto di galline queste non diedero uova fecondate, mentre le stesse con altro gallo diedero uova fecondate.

Gli altri due polli di questa categoria erano galline le quali dopo un'anno erano ben conservate, salvo una tendenza alla caduta delle penne; diedero delle uova fecondate con maschio sano, delle quali parleremo in altra Memoria, e queste due galline furono sottoposte all'infezione tubercolare; dopo otto mesi non presentarono accenni di tubercolosi per grave emaciazione e del risultato sarà parlato in altra circostanza.

#### CATEGORIA XVII.

A tredici uova venne iniettato  $\frac{1}{2000}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari, e furono messe sotto una chioccia; nacquero 8 pulcini, in due uova l'embrione era morto al quindicesimo giorno, in tre altre al diciottesimo giorno dell'incubazione.

Il pollo di controllo a queste uova, che fu innestato ancora con  $\frac{1}{2000}$  di cc. della detta soluzione di bacilli, morì dopo cinquanta giorni di tubercolosi miliare.

Osservazione I. — Un pulcino morì emaciato dopo pochi giorni.

Osservazione II. — Dopo sei mesi e mezzo morì un pulcino di colera di pollo, del peso di 930 grammi; l'esame istologico non fece rilevare lesioni di ordine tubercolare e perciò si giudicò guarito dalla infezione tubercolare embrionale.

Osservazione III. — Dopo dieci mesi e giorni morì un galletto, che da qualche tempo mostravasi paralitico, del peso di 865 grammi; tubercolosi a piccoli noduli del fegato, della milza e del peritoneo, e nessuna lesione nel sistema nervoso.

Osservazione IV. — Dopo un anno e giorni morì un pollo che durante la sua vita crebbe sempre più piccolo degli altri; aveva delle convulsioni e con manifestazione permanente di torcicollo, con penne cadenti, e quasi depennato morì, del peso di 980 grammi. Nel cervello nessuna lesione di ordine tubercolare, come pure nei suoi organi toracici ed addominali.

Questo pollo si considerò come guarito dalla tubercolosi embrionale, ma non della tardiva intossicazione tubercolare.

È interessante il fatto, che alcuni pulcini sotto l'influsso dell'intossicazione tubercolare presentano fatti nervosi, cioè di paralisi, di torcicollo e di convulsioni, senza lesioni apprezzabili di ordine tubercolare.

Questi fatti sperimentali potrebbero portare molta luce nei tanti casi di manifestazioni del sistema nervoso, e specialmente nelle epilessie, le quali sorgono nella infanzia e proseguono nella vita adulta, senza trovare fatti spiegabili con lesioni di ordine infiammatorio o neoplastico; tutti questi casi potrebbero stare nel conto di infezioni embrionali sofferte, ma guarite, però con cattiva costituzione degli elementi nervosi rispetto alle loro manifestazioni dinamiche.

Osservazione V. — Gli altri quattro polli si sono mantenuti sempre sani, hanno date uova fecondate e poi sono stati sottoposti all'infezione tubercolare; dopo otto mesi erano aumentati di peso, e dell'uno e dell'altro risultato si parlerà in altra Memoria.

#### TREDICESIMA SERIE DI ESPERIMENTI.

##### *La intossicazione tubercolare di origine embrionale.*

Lo studio di tutti i fatti innanzi osservati ci conduce ai seguenti risultati:

1°. Che l'innesto delle grandi dosi di bacilli tubercolari nelle uova sono riuscite sempre mortali pei pulcini dopo un tempo più o meno lontano dalla schiusa.

2°. Che le lesioni tubercolari erano più precoci nei pulcini provenienti da uova infettate a metà dell'incubazione, e che a principio della stessa, nella maggioranza dei casi, a parità di dose di bacilli innestati.

3°. Che le buone condizioni igieniche potevano far migliorare le condizioni nutritive, e far protrarre la vita dei neonati, o meglio ancora far vincere la infezione di origine embrionale, se la dose innestata alle uova era piccola, quantunque la stessa fosse sempre mortale pel pollo adulto.

4°. Che quando un pulcino moriva dell'infezione tubercolare embrionale, nei suoi tessuti non compariva il tubercolo prima dei venti giorni dalla schiusa, anche se la dose innestata alle uova fosse stata forte, e non prima di quaranta giorni se la dose dei bacilli fosse stata piccola, mentre che nel pollo adulto, la stessa piccola dose produceva il tubercolo dopo cinque a dieci giorni dall'innesto.

5°. Che i pulcini morti prima di venti giorni dalla schiusa, e senza manifestazioni di tubercoli, erano marantici e nei loro tessuti esistevano le forme sferiche e non i bacilli tubercolari; inoltre, ancora in periodi molto lontani dalla schiusa sono morti pulcini marantici e senza tubercoli e senza bacilli nei loro tessuti e nel loro sangue, quando altri pulcini, della stessa categoria d'esperimento, presentavano già tubercoli nei loro organi.

6°. Che l'assenza dei bacilli con marasma dei pulcini depone in favore di una intossicazione embrionale, quantunque vinta la infezione bacillare.

7°. Che l'esame degli embrioni adoperati per la ricerca dei bacilli nei loro tessuti, a diversa epoca dell'incubazione, erano sempre più piccoli di quelli delle uova di controllo, a parità di condizioni di epoca dell'incubazione.

8°. Che avveniva una grande mortalità degli embrioni infettati in confronto di quelli delle uova di controllo dal decimo giorno in poi dell'incubazione, epoca in cui comincia un attivo assorbimento dalla vescica allantoide dei prodotti, che si trovano

nell'albumina; fra questi vi erano quelli appartenenti ai bacilli disfatti, che oggi si considerano come prodotti tossici.

9°. Che detti prodotti tossici assorbiti siano la causa della morte dell'embrione e non i bacilli, poichè questi nei tessuti dell'embrione o si disfanno, o si trasformano in forma di cocci.

---

Ora il fatto del marasma degli embrioni e dei pulcini nati da uova infettate, non che la rispettiva mortalità senza la presenza di tubercoli o di bacilli, più che attribuirsi alla sostanza dei prodotti di disfacimento dei bacilli, potrebbe far pensare che le forme sferiche esistenti nei tessuti embrionali e dei pulcini sieno la causa del marasma e della morte; ma questa idea deve scartarsi, perchè le forme cocciche dei bacilli non si moltiplicano nei tessuti dell'embrione, e noi siamo abituati a parlare di secrezione di veleno da parte dei microorganismi, quando questi mostrano una vita attiva e non uno stato di latenza, come pare che stiano a rappresentare le forme cocciche, le quali aspettano il tempo opportuno per dare origine ai bacilli.

Quindi il concetto più chiaro che risulta da queste ricerche è, che il marasma dell'embrione e del pulcino è da attribuirsi al prodotto tossico del bacillo tubercolare, in seguito al suo disfacimento sotto l'azione dell'embrione, come io dimostrai fino dal 1888-89, quando pubblicai i primi lavori intorno all'infezione tubercolare delle uova di pollo e quando mi occupai dell'azione dei bacilli tubercolari morti nel 1890.

Per tradurre in atto pratico questo concetto, che scaturisce dagli esperimenti finora fatti, furono eseguite una serie di ricerche con bacilli morti o con soluzioni di prodotti tossici del bacillo tubercolare innestate alle uova, le quali si posero ad incubare ora nella stufa ed ora sotto la chioccia.

#### CATEGORIA I.

Una serie di uova furono iniettate con  $\frac{2}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari morti e messi nella stufa con uova di controllo; furono aperte a diversa epoca dell'incubazione le due qualità di uova, e si trovò che sempre nell'uovo intossicato presentavasi più piccolo l'embrione di quello dell'uovo di controllo; però questo fatto avveniva dal settimo giorno in poi dell'incubazione, epoca in cui cominciava l'assorbimento della vescica allantoide e dopo quest'epoca molte uova innestate con bacilli morti presentarono gli embrioni o morti o moribondi in confronto alle uova sane, nelle quali gli embrioni erano vitali e di regolare sviluppo.

#### CATEGORIA II.

Quindici uova furono iniettate a principio dell'incubazione con  $\frac{2}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli morti; si posero sotto una chioccia e nacquero 10 pulcini, nelle altre uova l'embrione era morto durante l'incubazione.

Osservazione I. — Un pulcino non ebbe la forza di schiudere e morì nel guscio mezzo aperto; era piccolino.

Osservazione II. — Due pulcini morirono dopo poche ore dalla schiusa; erano piccolini, emaciati.

Osservazione III. — Due pulcini morirono dopo 24 ore dalla schiusa emaciati; l'esame istologico degli organi non fece rilevare lesioni apprezzabili.

Osservazione IV. — Dopo 48 ore un pulcino emaciato morì e l'esame istologico non fece rilevare lesioni.

Osservazione V. — Dopo un mese morì un pulcino con fortissimo marasma; l'esame istologico del fegato fece notare delle chiazze necrotiche ed il connettivo interlobulare ispessito.

Osservazione VI. — Dopo due mesi morirono due pulcini con forte emaciazione; l'esame istologico del fegato fece riscontrare necrosi da coagulo a chiazze, stasi e trombosi vasale.

Osservazione VII. — Dopo mesi e giorni morì l'ultimo pulcino marantico, con focolai di necrosi del fegato.

#### CATEGORIA III.

Si prepararono degli estratti alcalini di bacilli tubercolari, cioè facendo macerare i bacilli morti per vari giorni in acqua con 0,75 di cloruro di sodio per 100, e si ottenne una tubercolina, che uccise la cavia con una dose di 1 cc. per 100 grammi di animale nelle 24 ore.

Si preparò una tubercolina molto bassa nel suo potere tossico, per avere gli effetti trofici negli embrioni e non la loro morte.

Ad ogni uovo fu iniettato  $\frac{2}{10}$  di cc. di detta tubercolina; da otto uova nacquero solamente tre pulcini, che morirono marantici dopo quattro a sei giorni dalla schiusa, e nelle altre cinque uova l'embrione era morto all'inizio dell'incubazione, o verso il sedicesimo giorno della stessa.

#### CATEGORIA IV.

Ad otto uova s'iniettò  $\frac{1}{10}$  di cc. di tubercolina; nacque un solo pulcino, che morì dopo venti giorni di marasma; nelle altre uova si ebbe la morte dell'embrione a principio dell'incubazione od al quattordicesimo, diciottesimo, diciannovesimo o ventesimo giorno della stessa, e due di questi embrioni morirono alla schiusa.

#### CATEGORIA V.

A sedici uova s'iniettò  $\frac{1}{20}$  di cc. della tubercolina e si posero sotto la chioccia.

Nacquero appena quattro pulcini; nelle altre uova si ebbe la morte degli embrioni nella seguente epoca dell'incubazione: uno nelle prime 48 ore, due dopo il quarto giorno, tre dopo l'ottavo, uno dopo il sedicesimo, tre dopo il diciottesimo, e due dopo il diciannovesimo giorno dell'incubazione.

#### *Storia dei pulcini.*

Osservazioni I e II. — Un pulcino morì dopo ventitrè e l'altro dopo ventinove giorni di marasma.

Osservazioni III e IV. — Due pulcini dopo due anni sono ancora vivi, hanno dato uova fecondate, delle quali si parlerà in altra circostanza; detti polli sono stati sottoposti all'infezione tubercolare dopo 14 mesi dalla schiusa e dopo otto mesi dall'infezione sono ancora vivi, e di ciò si parlerà in altra Memoria.

#### CATEGORIA VI.

A ventitre uova s'iniettò  $\frac{1}{20}$  di cc. di tubercolina e si posero in stufa; nacquero sette pulcini e nelle altre uova si ebbe la morte nelle seguenti epoche dell'incubazione; in cinque uova l'embrione morì nei primi giorni, in cinque al diciottesimo, in tre al diciannovesimo, in uno al dodicesimo, in uno al quattordicesimo ed in uno all'ottavo giorno.

#### *Storia dei pulcini.*

Osservazione I. — Dopo diciassette giorni morì di marasma un pulcino.

Osservazione II. — Dopo trentaquattro giorni morì di marasma un pulcino.

Osservazione III. — Dopo cinque mesi e mezzo un pulcino del peso di 400 grammi morì di colera di pollo.

Osservazione IV. — Dopo nove mesi un pulcino del peso di 820 grammi si giudicò morto dal freddo.

Osservazioni V, VI e VII. — Gli altri polli dopo un anno hanno dato uova fecondate e poi furono sottoposti all'infezione tubercolare; dopo otto mesi non sono morti di tubercolosi, e dei risultati si dirà in altra Memoria.

#### CATEGORIA VII.

A diciotto uova s'iniettò  $\frac{1}{20}$  di cc. di tossina, nacquero sei pulcini con molto ritardo e le restanti uova diedero il seguente risultato: la morte dell'embrione si constatò in tre uova al principio dell'incubazione, in due al quattordicesimo, in due al diciottesimo giorno, ed in tre alla schiusa.

#### *Storia dei pulcini.*

Osservazione I. — Dopo due mesi e giorni morì un pulcino marantico.

Osservazione II. — Dopo quattro mesi morì un pulcino marantico.

Osservazioni III, IV, V e VI. — I quattro polli dopo un anno erano di aspetto sano, diedero delle uova fecondate, e poi furono sottoposti all'infezione tubercolare; dopo otto mesi non presentarono emaciazione tubercolare, ed egualmente questi risultati saranno riferiti in altra Memoria.

#### CONSIDERAZIONI.

I fatti osservati in tutte le svariate e numerose osservazioni sperimentali finora eseguite intorno all'azione dell'embrione di pollo sul rispettivo bacillo tubercolare, aprono una discussione per la interpretazione degli stessi fatti e per la loro applicazione alla patologia generale della vita embrionale, e della trasmissione ereditaria della tubercolosi.

Innanzi tutto si è osservato, che i sostrati nutritivi albuminosi, circondanti l'embrione, vengono per l'infusso dello stesso modificati nella loro composizione chimica, cioè si formano dei peptoni, tal quale come un sostrato nutritivo albuminoso è peptonizzato dallo sviluppo di certi microorganismi saprofitici o patogeni e l'azione peptonizzante di questi microorganismi si attribuisce in parassitologia vegetale alle così dette diastasi segregate dagli stessi parassiti, diastasi, che per la loro azione non si differenziano dai nostri succhi gastrici, intestinali e pancreatici.

Ora noi ci troviamo innanzi ad un essere embrionale (del pollo), il quale a differenza di quello dei mammiferi pel suo sviluppo deve prepararsi da sé gli alimenti di nutrizione dall'albumina e dal torlo, che lo circondano, l'albumina da insolubile diviene solubile per essere assorbita dai vasi della vescica allantoide; ciò avviene per mezzo di sostanze peptonizzanti preparate e segregate dagli elementi cellulari dell'embrione e riversati nell'albumina e nel torlo attraverso i vasi sanguigni dell'aja vascolare, perchè la peptonizzazione dell'albumina comincia già prima dello sviluppo della vescica allantoide, la quale alla sua volta può ancora riversare detti prodotti nell'albumina.

Noi sappiamo dall'altra parte, che l'embrione ha poteri vegetativi di formazione predominanti sui poteri funzionali e le cellule embrionali, come tutti gli elementi cellulari non ben differenziati nelle loro specifiche funzioni, tengono tutti i poteri necessari alla vita vegetativa, e perciò esse possono fare delle funzioni, che negli esseri adulti sono fatte da organi speciali; come è appunto p. e. quella della secrezione gastrica nella preparazione degli elementi nutritivi.

Questa azione peptonizzante delle sostanze albuminoidi da parte dell'embrione di pollo io l'attribuisco perciò ad una secrezione di tutti gli elementi cellulari dell'embrione, fino a quando la fisiologia non avrà scoperta una massa di elementi cellulari speciali dell'embrione, i quali hanno il potere di segregare le sostanze che peptonizzano l'albumina.

Questo mio concetto è basato non su ipotesi, ma sulla storia dell'evoluzione e sulla sorte del bacillo della tubercolosi nell'albumina, nel sangue e nel contenuto dello stomaco dell'embrione.

Si è osservato, che nell'albumina il bacillo si rendeva prima granuloso e poi si scioglieva in tante forme sferiche, come cocci, per rarefazione, o per meglio dire, per soluzione di una parte del protoplasma del bacillo; un fatto somigliante avveniva nel fegato, quando in quest'organo il bacillo entrava con la sua regolare forma, e nello stesso stomaco, però senza l'intervento degli elementi cellulari di questi due organi, cioè coi loro poteri fagocitarii, ma solamente per mezzo dei succhi embrionali, siero di sangue e secrezione epiteliale gastrica.

Dopo ciò può pensarsi, che l'azione dell'embrione di pollo debba essere la stessa sull'albumina e sul bacillo tubercolare nella stessa contenuto, del quale scioglie quelle parti solubili, restando insolubili quelle parti, che sono le più resistenti all'azione peptonizzante dell'embrione, le forme durature; come appunto fa l'embrione di pollo sul bacillo del carbonchio sporigeno, scioglie il bacillo e non attacca la spora, e l'embrione di pollo pare, che in riguardo al bacillo tubercolare abbia questo potere più esagerato, perchè le piccole dosi di bacilli possono fino ad un certo punto essere del tutto distrutte dall'embrione, ciò che non avviene nel pollo adulto e pulcino nati da uova sane.

Ora noi dobbiamo ancora considerare, che questi poteri chimici dell'embrione sono più accentuati di quelli, che si riscontrano nel pulcino e nel pollo adulto, perchè in questi due ultimi esseri già vi sono organi ad azione specifica, che sono capaci di sciogliere e preparare le sostanze alimentari per essere assorbite; e dall'altra parte gli stessi organi degli embrioni acquistano altre funzioni specifiche nella vita adulta, e perciò i poteri generali scompaiono da tutti i tessuti dell'embrione e si specializzano invece negli organi e per ciascuno di esso potere vi è un organo determinato, come digestione, respirazione, ecc., donde la differenza fondamentale tra l'essere embrionale e l'essere adulto nei loro poteri nutritivi e funzionali.

Che realmente sia l'azione dell'embrione, che impedisce lo sviluppo del bacillo tubercolare e ne determina ancora la trasformazione in forme di cocchi nei suoi tessuti e nell'albumina circostante, è provato da una serie di fatti sperimentali e basterebbe citarne uno per convincersi di ciò che io dico, cioè quello, che nell'albumina peptonizzata dall'embrione il bacillo si sviluppa e mantiene la forma sua, quando l'embrione è morto; ma se questo essere è vivo avviene l'inverso, cioè il bacillo è disfatto in questo stesso mezzo nutritivo.

Questi risultati sperimentali non sono in disaccordo con ciò che si osserva in altro campo della patologia embrionale infettiva, cioè in quella dei mammiferi: esaminiamo i fatti di questi ultimi e raffrontiamoli con quelli osservati nell'embrione di pollo.

La scarsità o l'assenza dei microbi nel sangue degli embrioni di mammiferi, essendo abbondanti invece nel sangue della madre, hanno fatto invocare il potere della placenta, che agisce da filtro e perciò non permette nè il passaggio dei corpuscoli rossi del sangue, nè quei corpi, che hanno la sesta parte del volume di un corpuscolo rosso del sangue, qual'è appunto il bacillo della tubercolosi; e se avviene il passaggio dei microorganismi dalla madre al feto, si pensa che ciò verificasi solamente quando il filtro placentale è alterato; la ragione può esser vera, ma nessuno finora ha elevata la questione della diversità del terreno materno da quello embrionale, nel quale le condizioni cambiano per la vita dei microbi.

Negli esperimenti e nelle osservazioni fatte intorno al bacillo del carbonchio, nel suo passaggio dalla madre al feto, si è notato che il bacillo era assente nei tessuti degli embrioni colla ricerca microscopica nella maggioranza dei casi, e si è dovuto perciò ricorrere alla coltura ed all'esperimento coll'animale di reazione, a cui venivano innestati gli organi fetali, per svelare la presenza dei bacilli del carbonchio negli stessi: tutte le volte, che si sono usati questi mezzi, nella maggioranza dei casi si sono riscontrati bacilli del carbonchio nei tessuti fetali.

E noi che abbiamo visto penetrare i bacilli della tubercolosi nei vasi della vescica allantoide e li abbiamo osservati nella loro forma abituale nel fegato dell'embrione nelle prime sei ore dalla avvenuta iniezione dei bacilli nell'albumina, dopo 24 ore invece si è dovuto ricorrere alle colture per svelare il bacillo tubercolare contenuto nel fegato, giacchè esso bacillo era già stato trasformato in forma di sfera, durante questo tempo dal fegato dell'embrione e perciò poco riconoscibile per la cambiata sua forma.

Questi fatti citati dell'embrione di pollo sono così somiglianti con quelli osservati nella ricerca dei mammiferi, sotto il rapporto del passaggio dei microbi dalla madre al feto, che siamo autorizzati ad invocare la stessa legge, che si verifica negli embrioni

di pollo per quelli dei mammiferi, cioè che gli stessi embrioni dei mammiferi si oppongono allo sviluppo dei microbii ricapitati nei loro tessuti e li possono fin distruggere.

L'unica obiezione che si potrebbe addurre, è che la placenta ha ben altra struttura della vescica allantoide, ma questo fatto non può invocarsi dal momento, che noi sappiamo, che negli ultimi periodi dello sviluppo dei mammiferi la placenta viene così profondamente modificata nella sua struttura (Duwal) tanto che i vasi fetali pescano nel sangue materno, come i vasi della vescica allantoide pescano nell'albumina.

Nelle ricerche fatte intorno ai figli delle madri tubercolotiche, poche volte si è riscontrato il tubercolo nei feti a termine, come pure poche volte la sola presenza di bacilli tubercolari nel fegato. Anche dalle nostre ricerche risulta, che quantunque il bacillo tubercolare fosse penetrato nei tessuti embrionali, costatato con esperimenti diretti, pur non per tanto non fu possibile riscontrarlo nella sua forma integra, e si costò la sua presenza solamente per mezzo di colture o per mezzo d'innesto del fegato dell'embrione al pollo adulto: e mai dal bacillo, che trovavasi nei tessuti dell'embrione, o dal suo equivalente in forma di cocco, fu determinato il tubercolo nel fegato dell'embrione durante gli ultimi dieci giorni della vita embrionale, essendo il bacillo assorbito a metà dell'incubazione dalla vescica allantoide; mentre noi sappiamo, che il bacillo può nel pollo adulto dopo cinque giorni solamente generare il tubercolo.

Nelle ricerche sperimentali e nelle osservazioni intorno all'uomo, quando i feti provenivano dalla madre tubercolotica, per svelare i bacilli tubercolari nei tessuti fetali i ricercatori hanno dovuto egualmente ricorrere allo innesto di detti tessuti agli animali suscettibili di tubercolosi.

Pur ammettendo, che i bacilli, che passano dalla placenta al feto non possono essere numerosi, se non nei casi di tubercolosi miliare acuta, pur non pertanto non è escluso, che il bacillo tubercolare possa attraversare la placenta nei casi di tubercolosi cronica, quando i bacilli nel sangue materno sono scarsi; perchè il fatto di aver potuto trovare in simili casi il bacillo nel sangue del cordone ombelicale, rende plausibile questo passaggio dei bacilli dalla madre al feto anche nei casi di tubercolosi cronica materna, ed intanto in tutti i casi di tubercolosi cronica, nei feti venuti a morte dopo il parto, non si è riscontrato nei tessuti fetali il bacillo tubercolare. Io dico che questo fatto così apparentemente strano va interpretato appunto dal modo di comportarsi dell'embrione verso un numero piccolo di bacilli tubercolari, cioè o che essi possono essere distrutti, o che possono sfuggire alla ricerca istologica per la loro mutata forma, od infine perchè essendo scarsi i bacilli non erano capaci di dare la tubercolosi negli animali di esperimento; come infatti è avvenuto nelle ricerche nostre sperimentali, che mentre con una dose di  $\frac{1}{1,000}$  di cc. della solita soluzione di bacilli innestati nelle uova si poterono ricavare colture dal fegato dell'embrione, questo fegato poi innestato al pollo adulto non determinò negli stessi la tubercolosi; e qui bisogna ancora considerare, che se noi non abbiamo avuto risultato coll'innestare tutto il fegato dell'embrione al pollo adulto, era tanto meno facile riscontrare bacilli nei fegati di feti umani, perchè frammentini degli stessi venivano innestati alle cavia.

È da farsi qui ancora un'altra considerazione, che i nostri esperimenti intorno all'embrione di pollo non possono avvicinarsi alla possibilità della trasmissione del bacillo tubercolare per mezzo dell'uovo e del nemosperma, ma solamente si possono



avvicinare a quelli, che dicesi infezione embrionale e non germinale, come appunto avviene nelle madri dei mammiferi tubercolotici, che possono trasmettere il bacillo al loro feto per mezzo della placenta, perchè la vescica allantoide nei nostri esperimenti è come la placenta pei mammiferi.

Entriamo in un'altra serie di considerazioni in rispetto al raffronto dei fatti osservati nei figli dei mammiferi provenienti dalle madri tubercolotiche, con quelli osservati nei pulcini nati da uova infettate.

Noi abbiamo osservato un fatto interessante, cioè che l'evoluzione dei bacilli tubercolari nei tessuti del pulcino, nato da uova infettate, per passare dalla forma coccica allo stato di vero bacillo impiegava molto più tempo di quanto si richiede per lo stesso fatto nelle colture in stufa, e ciò fa supporre, che ancora nel pulcino nei primi tempi dalla schiusa continuano i poteri embrionali contro il bacillo tubercolare o per meglio dire i tessuti del pulcino sono rafforzati nella lotta contro il bacillo per un certo potere di vaccinazione determinato dai prodotti tossici tubercolari assorbiti durante la vita embrionale, mentre che tanto nel pollo adulto, che nel pulcino nato da uova sane, questa resistenza al bacillo non si riscontra; in questi comincia precocemente il tubercolo, mentre nel pulcino nato da uova infettate il tubercolo sorge con molto ritardo.

Discutiamo questa quistione, che per ora è fondata su una serie di ricerche, le quali estesamente saranno esposte nella seconda Memoria intorno ai discendenti dei genitori tubercolotici (pollo), e ne sarà data la dimostrazione con altri fatti sperimentali.

Mi piace innanzi tutto qui riferire ciò che la indagine clinica finora ha assodato nell'uomo proveniente da genitori tubercolotici. Maxon King (New-York) ha constatato, che i discendenti dei genitori tubercolotici presentano una certa immunità contro il bacillo della tubercolosi, come diversamente finora si era sostenuto, e che la tubercolosi nei figli dei genitori tubercolotici ha un decorso più lento di quello che non avviene nei figli dei genitori sani.

Noi abbiamo notato, che un pollo sano del peso medio di 1500 grammi non resiste all'infezione tubercolare, se viene iniettato nella vena ascellare con  $\frac{1}{2000}$  di cc. della solita soluzione di bacilli, e che l'embrione invece a questa stessa dose resiste ed ancora alla sua schiusa con questa dose di bacilli incorporati, o degli equivalenti loro in forme cocciche, può continuare a vivere, divenir pollo adulto e senza dar manifestazioni tubercolari, cioè ha acquistato il potere di distruggere sotto queste forme i bacilli, capaci di coltivarsi, se dai suoi tessuti vengono passati sui sostrati nutritivi; infatti all'epoca della schiusa del pulcino nei suoi tessuti si contengono forme equivalenti di bacilli vivi sotto l'aspetto di cocco.

Ora si sa, che l'embrione a schiusa pesa appena 30 grammi, per cui esso è cinquanta volte più piccolo di un pollo adulto, e perciò in proporzione di quest'ultimo ha incorporato nei suoi tessuti una dose enorme, anche quando ne abbia distrutta due terzi durante la vita embrionale: ma abbiamo la prova che dosi molte più grandi,  $\frac{1}{1000}$   $\frac{1}{100}$  di cc. della soluzione di bacilli tubercolari sono tollerati dall'embrione e le restanti forme equivalenti dei bacilli incorporate nei tessuti dei pulcini tardivamente o sono distrutte, o determinano il tubercolo dopo trasformate in bacilli.

A che deve adunque questo potere di distruggere tante forme durature del bacillo tubercolare da parte del pulcino nato da uova infettate, o di permettere un lento

e tardivo sviluppo del tubercolo determinato dai bacilli, se non ad un potere di vaccinazione?

Quando noi sappiamo, che un pulcino nato da uovo sano ed innestato con dose proporzionale al suo peso rispetto a quello del pollo adulto, muore nello stesso tempo di quest'ultimo, mentre aveva ricevuto una dose trenta volte inferiore del pollo adulto, e rispetto all'embrione, che diviene pulcino una dose quasi trascurabile; perchè questa differenza di tempo tra la morte del pulcino nato da uova sane e posteriormente infettato ed un pulcino nato da uova infettate, se non per un potere vaccinante?

Nè bastano questi fatti: se noi diamo uno sguardo a tutti gli esperimenti con le dosi  $\frac{1}{50}$   $\frac{1}{100}$  di cc. della solita soluzione di bacilli innestati a principio od a metà dell'incubazione per ciascun uovo ed i neonati posti in buone condizioni igieniche, essi o sono guariti, o la tubercolosi di genesi embrionale ha avuto la tendenza a localizzarsi, e questi fatti si sono verificati a preferenza nei pulcini, le cui uova furono innestate a principio dell'incubazione.

Si potrebbe rispondere: questi fatti sono avvenuti appunto perchè i bacilli erano divenuti pochi per l'azione disagregante sugli stessi da parte dell'embrione.

Potrebbe essere questa una ragione sufficiente a spiegare i fatti, ma si oppongono tutte le ricerche eseguite con le colture dei tessuti embrionali, le quali ci hanno svelato di contenersi una certa alta dose di forme sferiche dei bacilli nei tessuti dell'embrione, tanto negli embrioni di venti giorni provenienti dalle uova innestate a principio, quanto in quelli provenienti dalle uova innestate a metà dell'incubazione. Ma vi è un altro fatto contro la ipotesi della riduzione del numero dei bacilli, perchè in ragion diretta che diminuiscono i bacilli per l'azione dell'embrione, aumentano i prodotti tossici generatisi dal disfacimento dei bacilli istessi e questi prodotti tossici, formati in maggior quantità specialmente quando l'innesto è fatto a principio dell'incubazione, vengono assorbiti dalla vescica allantoide in maniera che dovrebbero aggravare le condizioni dell'embrione e del rispettivo pulcino; e con tutto ciò avviene propriamente il contrario.

Ed allora noi non possiamo pensare ad altro, se non che realmente i tessuti dei pulcini nati da uova infettate hanno un potere maggiore di opporsi alla vita del bacillo tubercolare immagazzinato nei loro tessuti, durante la vita embrionale, ciò che non avviene pel pollo adulto e pel pulcino nato da uova sane.

Questo potere di resistenza del pulcino nato da uova infettate non può ascriversi ad altro, che ad un certo grado di vaccinazione, determinata appunto dai prodotti tossici (non in eccessiva quantità), potere per me legato alla vita embrionale, come discuterò in altra circostanza: potere più efficace per quanto l'infezione o l'intossicazione è germinale e non embrionale, come risulta dagli esperimenti fatti, e non ancora pubblicati, intorno ai figli nati da genitori tubercolotici e da quelli nati da uova intossicate ad arte, il cui veleno non è assorbito dal germe, ma dai tessuti embrionali già formati: infatti, se i figli dei genitori tubercolotici sono sottoposti all'infezione tubercolare nelle stesse condizioni di quelli nati da uova intossicate, i primi resistono di più dei secondi, e se i figli dei genitori tubercolotici aventi un solo genitore resistono meno all'infezione tubercolare di quelli, che provengono dai due genitori tubercolotici; e se poi noi facciamo un raffronto tra i figli dei genitori tubercolotici, tra i polli nati da uova intossicate e tra i figli di genitori sani: i figli di genitori tubercolotici

resistono di più dei figli di genitori sani e dei polli nati dalle uova intossicate, all'infezione tubercolare.

Questo potere embrionale adunque è tanto più efficace per quanto più il veleno è fissato dagli elementi embrionali nei primi stadi della loro evoluzione; infatti le uova, che sono state infettate nell'inizio dell'incubazione danno prodotti più resistenti di quelle infettate a metà della stessa.

Che l'embrione stesso abbia il potere di resistere alle forti dosi di bacilli tubercolari noi loro ricaviamo dal fatto, che a 15 a 18 giorni dell'incubazione possono contenersi tante forme del bacillo tubercolare nel suo fegato, che se questo organo viene innestato ad un pollo nella cavità addominale, esso muore di tubercolosi (quando s'innestano alle uova dosi eccessive  $\frac{2}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli), e che gli stessi pulcini nati dalle uova innestate con questa enorme dose hanno il potere di continuare ad impedire lo sviluppo del bacillo nei loro tessuti, noi lo ricaviamo dal fatto che il tubercolo non apparisce nei loro tessuti prima del ventesimo giorno dalla schiusa, e propriamente dopo 30 giorni dalla penetrazione del bacillo nei tessuti dell'embrione, mentre il pollo adulto con  $\frac{1}{20}$  e non già con  $\frac{2}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli, presenta il tubercolo nel fegato dopo cinque giorni dall'avvenuta infezione, e colla stessa struttura di quello del pulcino a venti giorni dalla schiusa.

Se passiamo a notare il modo come si comportano i diversi organi dell'embrione in confronto col modo, in cui si comportano quelli degli esseri adulti verso il bacillo della tubercolosi, noi assistiamo a dei fatti degni di tutta l'attenzione del fisiologo e del patologo.

Da tutti gli innesti della sostanza cerebrale, fatti quando l'embrione era vivente, non si è ottenuta mai una coltura, mentre dagli altri organi si otteneva.

Se questo fatto si riferisce a ciò, che avviene nella vita adulta, noi rileviamo che la tubercolosi del cervello è molto rara, come primaria, se non come tubercolo absoletto, che appartiene alle meningi, come pure la tubercolosi miliare (la meningite tubercolare acuta), ma sempre forme secondarie, e perciò possiamo dire, che gli organi del sistema nervoso conservano nella vita adulta i loro poteri ereditari di opposizione allo sviluppo dei bacterii, poteri riportati dalla vita embrionale.

Nè questo fatto del cervello resta isolato, ma vi è ancora il fegato; questo organo ha in modo esagerato il potere di distruggere il bacillo tubercolare nell'embrione, e questa qualità non fa del tutto difetto nel fegato dell'animale adulto, come risulta dai miei personali esperimenti, e da quelli del Verigo; io, iniettando nella vena mesenterica di un coniglio la stessa minima dose mortale di bacilli di carbonchio o di tubercolosi, che veniva iniettata nella giugulare di un altro coniglio, trovai che questo ultimo moriva di tubercolosi o di carbonchio e che l'altro sopravviveva.

E facendo ancora l'analisi degli organi degli embrioni, nei quali il bacillo della tubercolosi non era profondamente modificato, come è appunto l'intestino, noi troviamo, che anche in questo organo nella vita adulta i microbii trovano la maggiore condizione pel loro sviluppo.

E ritornando al cervello dell'embrione, tanto più è sorprendente il fatto dell'opposizione di questo organo allo sviluppo del bacillo della tubercolosi, che anche quando nei casi di convulsione, riscontrata nei figli di genitori tubercolotici od in quelli nati da uova infettate con bacilli tubercolari, non ho mai trovato nel cervello tubercolosi.

Se noi ora diamo uno sguardo retrospettivo al modo come il bacillo della tubercolosi si comporta nei diversi tessuti dell'embrione, noi vediamo che in primo luogo sta il cervello, in secondo il fegato, in terzo lo stomaco e poi finalmente l'intestino, che si oppongono allo sviluppo del bacillo: e se noi diamo ancora uno sguardo al modo come si comporta la tubercolosi nella vita adulta, noi vediamo la sua maggiore frequenza nell'intestino rispetto a quella dello stomaco, del fegato e del cervello.

Sarà un fatto interessante il poter studiare un giorno i rapporti fra le funzioni fisiologiche embrionali e quelle degli esseri adulti: come d'altra parte sarà interessante lo studio della reazione embrionale contro i microbi in confronto di quella degli esseri adulti nei diversi organi: e nella stessa vita adulta sarà interessante ancora lo studio del modo di reagire dei diversi organi, che hanno avuto origine da un foglietto blastodermico, ma che nella loro ulteriore evoluzione pei loro caratteri morfologici e funzionali si sono differenziati: questi sono problemi di biologia comparata, da potersi risolvere solamente quando la fisiologia e la patologia embrionale saranno progredite; oggi comincia appena un raggio di luce in tante tenebre.

Se noi passiamo ad un'altra serie di considerazioni intorno ai risultati finora ottenuti nel decorso della tubercolosi di genesi embrionale nei polli in confronto di quello, che verificasi nei figli di genitori tubercolotici, specialmente dalla parte della madre, noi possiamo portare un poco di luce nella interpretazione di alcuni fatti discutibili tra i clinici e gli anatomisti patologici.

La clinica ha riscontrato, che raramente il tubercolo si trova nei neonati di madre tubercolotica, ma che viceversa si sviluppa lo stesso tubercolo con ritardo di molto tempo dopo della nascita, e perciò domina oggi l'opinione, che si eredita più la predisposizione ad ammalare di tubercolosi, cioè il terreno opportuno, anzichè il germe ereditario, e che la tubercolosi dei figli dei genitori tubercolotici sia il più delle volte acquisita, che ereditaria, donde si dice: nasciamo tubercolizzabili e non tubercolosi.

Ora noi non possiamo negare questa possibilità ammessa dalla clinica, ma dall'altra parte il non trovare forme tubercolari congenite alla nascita dei feti di madre tubercolotica, non significa che essi non abbiano il germe latente nei loro tessuti; lo stesso sarebbe a dire dei figli di genitore sifilitico, i quali alla nascita non presentano forme sifilitiche, se poi costoro sopravvivono ed hanno la sifilide ereditaria tardiva che è tanto differente dall'acquisita, chi potrebbe dire che questa è stata presa dopo la nascita? e chi mai si permette di dire questa cosa? e lo stesso avrei dovuto dire io quando esaminava i fegati dei pulcini nati da uova infettate, che non presentarono nè tubercoli, nè bacilli visibili al microscopio, che la tubercolosi sopravvenuta nell'ulteriore sviluppo del pollo fuori l'uovo era acquisita e non di origine embrionale?

Il trovare lo sviluppo tardivo della tubercolosi nei figli dei genitori tubercolotici non significa sempre che questa sia acquisita: gli esperimenti finora fatti sugli embrioni di pollo, i quali divenuti pulcini sono tardivamente diventati tubercolotici, militano contro l'affermazione clinica e dell'anatomia patologica.

Nei figli dei genitori tubercolotici si trova la tubercolosi localizzata, sotto forma di scrofolosi, spesso delle ossa: ora uno dei caratteri della infezione tubercolare di origine embrionale è quello appunto, che la stessa si può circoscrivere sotto forma di focolaio assoluto, incapsulato, in un solo organo, come fegato, polmone o milza, quando

l'animale ha la tendenza a vincere la infezione riportata dalla vita embrionale: molte delle esperienze da me eseguite stanno a dimostrare questo fatto, che io affermo.

Ed intanto nella ricerca sperimentale intorno alla tubercolosi acquisita dei polli adulti, provenienti dalle uova sane, o da quelli di genitori tubercolotici, ma sottoposti all'infezione tubercolare, questa tubercolosi non si è mai presentata sotto forma di tubercolo obsoleto, cronico circoscritto; solamente, che la tubercolosi acquisita dei figli dei genitori tubercolotici è durata cinque mesi e più in confronto di quella dei polli adulti provenienti da uova sane, nei quali è durata al massimo due mesi; nei primi si avevano noduli più grossi, nei secondi noduli miliari, ma tubercolosi sempre generalizzata.

Tanto più è interessante il fatto, che la tubercolosi acquisita, nei polli adulti, qualunque sia stata la loro provenienza, (se da uova sane o da genitori tubercolotici), è stata in generale determinata colla stessa dose di bacilli, che si innestarono alle uova; e mentre nei primi la tubercolosi era generale, i pulcini che nacquero da uova infettate presentarono la forma di tubercolosi cronica e circoscritta: la quale forma in clinica si chiama scrofolosi-tubercolare; ecco un fatto importante, capitale, differenziale, tra la evoluzione della tubercolosi acquisita e quella di genesi embrionale.

Il ritrovare questi focolai cronici tubercolari, molti mesi dopo la schiusa ed anche dopo anni nei polli provenienti da uova infettate, è un fatto che applicato alla clinica umana, diviene il cardine dell'interpretazione di tante forme tubercolari tardive nei figli di genitori tubercolotici.

Il trovare che nei figli dei genitori tubercolotici manca il tubercolo, non significa che questi non abbiano ricevuto il bacillo, il quale può essere distrutto: ma se si è vinta da essi la infezione, non sempre si è vinta la rispettiva intossicazione: infatti noi spesso vediamo figli di genitori tubercolotici, coll'abito tifico, morire cachettici senza tubercolosi, tal quale come i nostri pulcini, che avevano vinta la infezione tubercolare, mostrarsi cachettici per molto tempo dopo la schiusa e morire cachettici ma senza mai trovare tubercoli nei loro tessuti.

E già che noi siamo a discutere la storia della intossicazione congenita tubercolare, diciamo che noi abbiamo potuto vedere pulcini, che avevano vinta la infezione tubercolare embrionale, presentarsi cachettici sia alla nascita, che nell'ulteriore sviluppo della loro vita: fatto molto significativo registrato ancora dalla clinica: infatti spesso i figli dei genitori tubercolotici nascono cachettici, sono di un peso inferiore a quello dei figli dei genitori sani (Della Torre), ed io ho potuto ancora riprodurre il fatto sperimentalmente, come sarà detto in altra Memoria.

Ma dalle nostre esperienze fatte direttamente col veleno della tubercolosi, abbiamo provocato la cachessia embrionale e il pollo nato da queste uova intossicate si presenta per tutta la sua vita più piccolo degli altri, e forma una razza di degenerati, che trasmettono i loro caratteri di ipotrofia ai loro discendenti, come dirò in altra Memoria.

Il fatto, sul quale si poggia la clinica per dire che la tubercolosi, che si presenta nel polmone nei figli dei genitori tubercolotici, è da inalazione e non ereditaria, è perchè se realmente fosse ereditaria, si dovrebbe trovare nei figli di madri tubercolotiche del fegato, per l'avvenuta infezione placentale.

A parte che la tubercolosi primaria del fegato può guarire, come risulta dai miei esperimenti fatti ancora negli animali adulti, ma dalle ricerche poi fatte negli em-

brioni si deduce che il tubercolo del fegato può guarire, anche quando questo si svolge nella vita fuori dell'uovo, cioè nel pulcino, che ha portato il germe dalla vita embrionale.

L'argomento della clinica è seducente, ma i fatti sperimentali dicono l'opposto; nel fegato la tubercolosi embrionale può guarire sotto forma di tubercolosi fibrosa, fino a poter scomparire questo esito cicatriziale, e questo fatto che io ho osservato nel pulcino, lo hanno osservato ancora coloro, i quali hanno fatto le osservazioni nei figli di vacca tubercolotica; costoro hanno notato nel tubercolo del fegato del feto la precoce calcificazione dello stesso, ciò che sta a dimostrare la involuzione prematura del tubercolo fetale.

Noi abbiamo ancora notato un altro fatto: cioè che mentre guariva la tubercolosi epatica di origine embrionale, si presentava la tubercolosi tardivamente nel polmone: e pure in questo caso la tubercolosi era di origine embrionale e non da inalazione: e nello stesso polmone poteva guarire la tubercolosi e trovarsi poi dopo molto tempo solamente nella milza.

Dalla storia dell'evoluzione della tubercolosi embrionale da me seguita dal momento che sono nati i pulcini dalle uova infettate, fino a quattro anni dalla loro schiusa, non ho mai visto comparire prima il tubercolo nella milza; è stato sempre il fegato l'organo, che prima si ammala, e poi il polmone; ed è stato il fegato l'organo prima a guarire, e la guarigione più tardiva è avvenuta sempre nella milza.

Ho voluto ad arte riportare tutti i reperti istologici da me fatti per ciascun pulcino, che è venuto a morte o che fu ucciso, appunto per determinare le successioni morbose della tubercolosi embrionale sviluppatasi nell'adulto; e perciò cronologicamente si può dire che il tubercolo si sviluppa prima nel fegato e poi nel polmone e finalmente nella milza.

Nè questa spontanea guarigione dell'embrionale tubercolo è molto tardiva nel pollo fuori l'uovo; noi l'abbiamo riscontrata dopo 72 ad 86 giorni dalla schiusa nel fegato, mentre nel polmone e nella milza a quest'epoca vi era tubercolosi con bacilli, e perciò nel fegato la tubercolosi può guarire precocemente: ed allora se all'autopsia ci troviamo innanzi ai figli dei genitori tubercolotici, solamente per avere trovata in essi la tubercolosi nel polmonale, noi dichiariamo questa tubercolosi polmonale acquisita e non congenita, ad onta che si sia sviluppata nel figlio di madre tubercolotica, pochi mesi dopo il parto: tutto ciò era possibile pensarsi, finchè non sapevamo la storia della evoluzione della tubercolosi di genesi embrionale nell'adulto, ma ora che gli esperimenti ci danno fatti numerosi e ben accertati, il giudizio clinico e quello anatomico-patologico in simili casi debbono essere riservati e non così assoluti.

Ma bisogna tener di mira un altro fatto ancora, ciò che può venire nel fegato dell'embrione di madre tubercolotica; noi abbiamo costatato varie volte l'eliminazione del bacillo tubercolare per la bile, ed i bacilli depositarsi nello stomaco nei primi stadii dello sviluppo embrionale, pei rapporti del dotto caledoco colla cavità dello stomaco, come risulta dalla presenza dello zaffo di bile e dalla presenza di bacilli nel contenuto stomacale, giacchè in questo organo i bacilli non possono pervenire dal liquido amniotico inchiodato (come con tanti esperimenti ho dimostrato), in quanto che si ha prima cronologicamente la coltura dal contenuto dello stomaco e poi quella del liquido amniotico, in cui pervengono i bacilli del contenuto intestinale.

Che realmente nella bile si possono trovare bacilli tubercolari, me l'hanno dimostrato le colture di questo liquido e la presenza di tubercoli nelle vie biliari extraepatiche ed intraepatiche.

Ora per il fatto dell'eliminazione dei bacilli tubercolari da parte del fegato dell'embrione può darsi il caso, che il bacillo si sia localizzato nell'intestino, e noi possiamo dichiarare per tubercolosi acquisita da ingestione quella riscontrata in un figlio di madre tubercolotica, mentre può essere una tubercolosi congenita, come con qualche rara osservazione mi è occorso di riscontrare nei polli provenienti da uova infette, che colla tubercolosi peritoneale presentavano ancora la tubercolosi intestinale ed epatica.

Il trovare precocemente o tardivamente la tubercolosi di genesi embrionale nei figli di genitori tubercolotici, dopo il parto, è un fatto che dipende dal numero dei bacilli assorbiti nella vita fetale: infatti colla dose di  $\frac{2}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli tubercolari innestati alle uova, abbiamo riscontrato il tubercolo nel fegato venti giorni dopo la schiusa, però coll'esame istologico e non ad occhio nudo, con la dose di  $\frac{1}{10}$ , dopo 47 giorni, e con  $\frac{1}{50}$  dopo quattro mesi.

Tutti questi fatti stanno a provare, che il tardivo sviluppo del tubercolo embrionale nei tessuti degli esseri adulti non solo è dovuto all'opposizione, che fanno i tessuti dei neonati, che provengono dalle uova infettate per quel principio di vaccinazione innanzi discusso, ma ancora dalla quantità dei bacilli assorbiti e non distrutti dai tessuti embrionali e dagli adulti: ed infatti se noi ci riportiamo agli esperimenti fatti con  $\frac{1}{1000}$  di cc. della solita soluzione di bacilli per uovo, noi scorgeremo il fatto, che mentre a venti giorni della incubazione l'albumina residuale innestata al pollo adulto nella cavità addominale ne determina la tubercolosi, gli organi di questi stessi embrioni innestati ad altro pollo non ne determinarono la morte, perchè contenevano pochi bacilli, come risultò dalla coltura degli stessi; ma il pollo nato da queste uova, il cui embrione ancora per altre ventiquattro ore continuava ad assorbire bacilli tubercolari dall'albumina residuale (nascono il pulcino a 21 giorni dell'incubazione) potè presentare o il turbolo tardivo, dopo quattro, sette, dodici mesi dalla schiusa, o potè guarire del tutto, ciò che non avvenne per il pulcino nato da uova innestate con  $\frac{2}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli.

Questi sono i fatti che io ho osservato nei polli nati da uova infettate, i quali fatti potendo esser riportati nel campo della clinica dell'uomo ed a preferenza in riguardo alla trasmissione ereditaria per la placenta, ci illuminano una serie di quistioni, sulle quali i giudizi finora sono stati disparati, a seconda del risultato anatomo-patologico e la interpretazione, che se ne è voluto dare dai ricercatori, a seconda del dominio delle dottrine.

Io, senza abbracciare nessuna delle dottrine dominanti, cioè se l'eredità tubercolare sia da tenersi sul conto della trasmissione del germe, o della predisposizione del terreno, mi sono fatto una opinione personale, per quello che ho osservato.

Io ho voluto prima studiare il terreno, su cui noi discutiamo, e che ignoriamo nella sua reazione ai bacilli della tubercolosi, cioè il terreno dell'embrione, ed ora solamente noi possiamo discutere intorno all'interpretazione dei fatti clinici osservati nei figli di genitori tubercolotici.

Prima di questi fatti, osservati colle presenti ricerche, non conoscendosi il modo della reazione dell'embrione verso i bacilli della tubercolosi, noi abbiamo applicata al

figlio del genitore tubercolotico la stessa legge della reazione dell'essere adulto verso l'infezione tubercolare: noi così siamo caduti in un errore fondamentale di biologia, perchè la fisiologia dell'embrione è ben diversa da quella dell'animale adulto, come la sua reazione all'infezione.

E la disparità dei pareri dei clinici e dei patologi intorno alla trasmissibilità ereditaria della tubercolosi è dipesa appunto per me da questo errore fondamentale di biologia.

Appurati meglio i poteri embrionali ed il decorso della tubercolosi di genesi embrionale negli adulti, le dichiarazioni così categoriche, appartenenti alle due scuole, intorno alla dottrina dell'eredità tubercolare, potranno per l'avvenire essere cambiate e conciliate su alcuni punti fondamentali.

Qualunque sarà la quistione per l'avvenire, da tutte queste osservazioni sperimentali da me eseguite intorno all'embrione di pollo infettato con bacilli tubercolari aviarii e con la rispettiva tossina durante la incubazione dello stesso, a diversi periodi del suo sviluppo, io posso venire alle seguenti conclusioni:

I. L'embrione di pollo si oppone allo sviluppo del bacillo tubercolare nei suoi tessuti.

II. L'embrione ha il potere di far subire dei cambiamenti di forma al bacillo tubercolare nell'albumina circostante, il quale sotto forma di cocco penetra nei tessuti embrionali.

III. Sotto questa forma di cocco il bacillo tubercolare è fissato ai tessuti embrionali e riportato nella vita del pulcino fuori dell'uovo.

IV. Sono tollerate dall'embrione forti dosi di bacilli tubercolari, ciò che non avviene pel pollo adulto.

V. Possono essere distrutti dai tessuti embrionali le piccole quantità di bacilli tubercolari, ciò che non avviene pel pollo adulto e pel pulcino nato da uova sane.

VI. L'assorbimento dei bacilli tubercolari avviene per mezzo dei vasi della vescica allantoide dal nono giorno in poi dell'incubazione per i bacilli innestati nell'albumina all'inizio od a metà dell'incubazione stessa.

VII. Il bacillo tubercolare dalla sua forma di cocco può nei tessuti dei neonati passare di nuovo alla forma di bacillo e generare il tubercolo.

VIII. I tessuti dei neonati si oppongono alla trasformazione delle forme cocchiche in bacilli, ciò che non avviene nel pollo adulto e nei pulcini nati da uova sane, e questa opposizione allo sviluppo dei bacilli tubercolari da parte dei neonati provenienti da uova infettate, devesi ad un principio di immunità riportata dalla vita embrionale.

IX. L'immunità è dovuta ai prodotti tossici assorbiti dall'embrione.

X. Il tubercolo nei neonati si sviluppa più o meno precocemente in ragione diretta della quantità dei bacilli tubercolari assorbiti nella vita embrionale, ed in ragione inversa della durata dell'azione dell'embrione sul bacillo.

XI. Con la stessa dose di bacilli innestati ad un pollo adulto, e ad un embrione, nel primo il tubercolo si sviluppa precocemente, nel secondo con molto ritardo dopo che è divenuto pulcino.

XII. Il tubercolo nei polli, provenienti da uova infettate, può guarire.



XIII. Può guarire il tubercolo nella via di entrata nei pulcini provenienti da uova infettate (fegato), ma la tubercolosi può manifestarsi nel polmone, dove può ancora guarire, e restare solamente il tubercolo nella milza, come forma obsoleta, che può ancora guarire.

XIV. Guarendo un pollo dalla tubercolosi embrionale non sempre si salva dalla cachessia tubercolare; però ancora di questa può molte volte giungere a guarire.

XV. Possono essere vinte tanto la cachessia che la infezione tubercolare, con le migliori condizioni igieniche nelle quali sono tenuti pulcini nati da uova infettate.

XVI. Il processo della cachessia sia dell'embrione che del pulcino nato da uova infette, devesi al prodotto tossico del bacillo tubercolare.

XVII. Gli organi embrionali, che più si oppongono allo sviluppo del bacillo tubercolare, sono quelli che nella vita adulta sono sede meno frequente di localizzazione primaria della tubercolosi.

XVIII. Il bacillo tubercolare può penetrare colla sua forma regolare nei tessuti degli embrioni, nel fegato prima e poi nello stomaco ed ancora in questi organi può essere trasformato, come nell'albumina, in forma di cocchi.

XIX. Il rapporto tra i poteri di un organo nella vita adulta ed embrionale contro i bacilli della tubercolosi ci fa apprendere, che detti poteri sono esagerati nella vita embrionale.

XX. I poteri dell'embrione sono tanto più attivi per quanto ci troviamo nell'inizio della sua formazione e ciò in special modo contro i veleni tubercolari.

## CAPITOLO II.

### Colera di pollo.

Dopo lo studio dell'azione di un microbio patogeno sull'embrione di pollo a decorso cronico, era il caso di studiare l'azione di un microbio patogeno pel pollo adulto a decorso acuto sullo stesso embrione, per sorprendere il modo di agire di quest'ultimo in rispetto alla reazione del pollo adulto verso lo stesso microbio; e fra i tanti microbii patogeni ad azione acuta del pollo adulto si scelse quello del colera, perchè è stato il più studiato, e perciò noi eravamo nel caso di fare dei raffronti sul modo di comportarsi di questo microbio nel pollo adulto e nel rispettivo embrione.

Il microbio del colera di pollo da me adoperato in queste esperienze è fatto da un corto bacillo, e proveniva da un pollo, il quale era morto rapidamente in un pollaio, in cui dominava l'epidemia.

In generale l'epidemia di colera di pollo decorre nei pollai rapidamente, e fra i casi mortali, rari sono quelli nei quali il pollo presenta un'affezione di aspetto cronico, e rare volte il pollo si guarisce dell'affezione acuta.

Il Pasteur ha potuto con vecchie colture di colera di pollo creare l'immunità dei polli adulti, come dall'altra parte coi prodotti delle colture sterilizzate ha potuto lo stesso Pasteur nei polli generare tutti i sintomi del colera di pollo acuto.

Nella forma acuta del morbo il microbio si riscontra nel sangue, ed in tutti i prodotti di secrezione e formazione del pollo, come uova, secrezione intestinale, ecc.

I polli ed i conigli (questi ultimi animali a preferenza) sono gli animali più suscettibili all'infezione, sia che essi sieno innestati colle colture del microbio, sia col sangue di animali morti di questa infezione, tutti in media muoiono dopo 24-36 ore dall'avvenuto innesto.

Il bacterio del colera di pollo si coltiva bene in brodo di carne, come pure nella comune gelatina alla temperatura di 20 a 25 gradi.

## PRIMA SERIE DI ESPERIMENTI.

### *Dell'azione dell'embrione sul microbio del colera di pollo.*

Ad una serie di uova fu iniettato a principio dell'incubazione  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura di colera di pollo, dose mortale per un coniglio di 1500 grammi e di un pollo di ugual peso; le uova furono incubate nella stufa a 39°.

Osservazione I. — Dopo 48 ore si aprirono cinque uova con embrioni viventi; s'innestò l'albumina di ciascun uovo in gelatina e si ottenne coltura; l'esame istologico dell'albumina fece notare il microbio non in moltiplicazione, ma aveva preso l'aspetto di cocco; un coniglio innestato con due terzi dell'albumina di un uovo, dopo 24 ore morì con le note del colera di pollo.

Osservazione II. — Dopo 72 ore in tre uova si trovò l'embrione vivente; l'innesto dell'albumina in gelatina diede coltura fertile, l'esame istologico dell'albumina non fece notare sviluppo del parassita.

Osservazione III. — Dopo quattro giorni, in cinque uova si trovò l'embrione vivente; l'innesto dell'albumina in gelatina fu fertile; l'esame istologico dell'albumina non fece notare moltiplicazione del parassita.

Osservazione IV. — Dopo cinque giorni in due uova l'embrione fu trovato vivente; l'innesto dell'albumina in gelatina mostrò la sua coltura stentata e dopo molti giorni l'esame istologico dell'albumina non fece notare aumento del parassita.

Osservazione V. — Dopo sei giorni in cinque uova l'embrione era vivente; l'innesto dell'albumina in gelatina restò sterile per tutte le uova; l'esame istologico dell'albumina non fece notare sviluppo del parassita; l'innesto degli embrioni sotto la cute di due conigli restò infruttuoso; l'innesto invece dell'albumina ad un coniglio ne determinò la morte dopo 24 ore con tutte le note del colera di pollo.

Il restare sterile la coltura dell'albumina in questa osservazione e stentata nell'osservazione precedente, ci fece supporre che il microbio cominciava ad essere distrutto nella sua vitalità; ma le forme residuali conservavano ancora il loro potere patogeno, perchè il coniglio morì coll'innesto dell'albumina.

Il restare infruttuoso l'innesto dell'embrione nel coniglio può avere un triplice significato: o che il parassita non era ancora penetrato nei tessuti dell'embrione, o che

era stato distrutto da questo, o che era tanta poca la quantità dei microbii da non potere uccidere un coniglio.

Osservazione VI. — Dopo otto giorni in quattro uova si trovò l'embrione vivente; l'innesto dell'albumina nella gelatina restò sterile; l'esame istologico dell'albumina fece notare scarsissimi microbii.

Osservazione VII. — Dopo nove giorni in due uova si trovò l'embrione vivente; l'innesto dell'albumina in gelatina restò sterile; l'esame istologico dell'albumina fece notare scarse forme del microbio, e molto più piccole di quelle adoperate colla coltura; l'innesto dell'albumina di un uovo ad un coniglio, produsse la sua morte dopo 48 ore colle note del colera di pollo.

Osservazione VIII. — Dopo dieci giorni in sette uova l'embrione era vivente; l'innesto dell'albumina in gelatina restò sterile; l'esame istologico della stessa albumina fece notare scarse e piccole forme del parassita; l'innesto dell'albumina di un uovo ad un coniglio determinò la morte dopo 24 ore; l'innesto dell'embrione in gelatina restò sterile, come infruttuoso restò l'innesto di un embrione ad un coniglio.

Osservazione IX. — Dopo undici giorni in tre uova l'embrione era vivente; l'esame istologico dell'albumina fece notare scarsa presenza di piccole forme del parassita, il sangue del cuore dell'embrione innestato su gelatina restò sterile; l'innesto dell'albumina di un uovo ad un coniglio determinò la morte per colera di pollo.

Osservazione X. — Dopo dodici giorni in sei uova si trovò l'embrione vivente; l'esame istologico dell'albumina non fece notare sviluppo del parassita, come sterile restò l'innesto della stessa in alcuni tubi di gelatina, stentata fu la coltura in altri di tubi gelatina; sterile restò l'innesto del fegato e del sangue dell'embrione.

Osservazione XI. — Dopo quattordici giorni in quattro uova l'embrione era vivente; nell'albumina scarso e piccolo era il microbio; l'innesto dell'albumina, del fegato e del cuore restò sterile in gelatina; l'esame istologico del fegato fece notare scarse forme parassitiche, ora libere ed ora incluse negli elementi cellulari.

Osservazione XII. — Dopo sedici giorni in sei uova si trovò l'embrione vivente; nell'albumina vi erano scarse e piccole forme del parassita; l'innesto dell'albumina restò sterile, l'innesto del fegato e del contenuto dello stomaco riuscì fertile sulla gelatina.

Due conigli furono innestati coll'albumina di due uova, uno morì dopo 24 ore e l'altro sopravvisse.

Due altri conigli furono innestati cogli organi degli embrioni, uno morì dopo 24 ore e l'altro sopravvisse.

Osservazione XIII. — Dopo diciassette giorni in due uova l'embrione era vivente; l'innesto dell'albumina nella gelatina restò sterile; l'esame istologico della stessa albumina fece notare scarse e piccole forme del parassita; l'albumina di un ovo fu innestata ad un coniglio, che morì di colera di pollo; l'innesto del fegato e del contenuto dello stomaco su gelatina fu fertile; l'innesto degli organi dell'embrione ad un coniglio restò infruttuoso; l'esame istologico del fegato e del contenuto dello stomaco fece notare presenza del parassita.

Osservazione XIV. — Dopo venti giorni in due uova l'embrione era vivente; l'esame dell'albumina non fece notare sviluppo del parassita, come pure l'innesto

della stessa restò sterile in gelatina; un coniglio morì dopo 24 ore coll'innesto dell'albumina di un uovo; l'innesto del fegato e del contenuto dello stomaco fece notare in gelatina una coltura stentata; l'esame istologico del fegato e del contenuto dello stomaco fece notare egualmente la presenza del microbio; l'innesto del fegato ad un coniglio riuscì infruttuoso.

Da queste osservazioni si ricava un fatto costante, che mentre l'albumina contiene tanti batterii da ammazzare un coniglio, e batterii che nell'albumina non perdono mai il loro potere patogeno, ancora quando è durato venti giorni l'influsso dell'embrione sul microbio contenuto nell'albumina, che diviene terreno propizio per detto microbio, pur non pertanto il microbio in questo terreno non si sviluppa finchè l'embrione è vivente, anzi può essere modificato nella sua forma, perchè diviene più piccolo, ed in parte distrutto, perchè le colture sulle gelatine, o sono sterili, o stentate.

Si nota ancora un altro fatto da queste ricerche, che a quattordici giorni nel fegato dell'embrione vi è il microbio costatabile per mezzo dell'esame istologico, ed a sedici giorni dell'incubazione nel fegato dell'embrione vi è tanta raccolta di microbii, che se questo fegato viene innestato ad un coniglio, esso muore di colera di pollo, ed intanto gli embrioni poi possono continuare a vivere sotto queste speciali condizioni. Al diciassettesimo giorno della incubazione vi è il bacillo nei tessuti dell'embrione, ma pare che dallo stesso embrione o venga distrutto in parte, od attenuato, perchè il coniglio non muore, se questo animale viene innestato col fegato dell'embrione di diciassette giorni, ed un fatto somigliante avviene ancora al ventesimo giorno dell'incubazione, poichè mentre nel fegato e nello stomaco si costata il parassita vivente, pure questo parassita contenuto nel fegato non è più capace di uccidere l'animale di esperimento (coniglio), se allo stesso viene innestato il fegato; ma quello che più sorprende in questa ricerca, è che dal diciassettesimo al ventesimo giorno della incubazione continua ancora l'assorbimento dell'albumina da parte dell'embrione per mezzo della vesica allantoide: intanto mentre il microbio dell'albumina è sempre patogeno, quello contenuto negli organi dell'embrione, pur provenendo dall'albumina non si mostra più patogeno per il coniglio.

Questi fatti menano a due possibilità, o ad una attenuazione del microbio, o che man mano che il microbio patogeno dell'albumina è incorporato dall'embrione venga da questo distrutto, e perciò nel fegato dell'embrione non si trova tanta quantità di microbii da uccidere un coniglio, ma semplicemente da essere svelati per mezzo della coltura.

In qualunque modo resta il fatto interessante, che nell'albumina esiste il bacterio sempre coi suoi caratteri patogeni, come quelli delle colture, e può essere assorbita tanta quantità di microbii dall'embrione, e che con tutto ciò esso embrione sopravvive, e questa quantità di microbii contenuta nel suo fegato è capace di uccidere un coniglio; inoltre l'embrione ulteriormente ha il potere di attenuare o di distruggere il microbio ricapitato nei suoi tessuti, ciò che non avviene fatto dall'animale adulto: misurata poi la quantità del microbio accumulata nei tessuti dell'embrione essa è enorme, quando la stessa è capace di uccidere un animale di 1500 grammi.

## SECONDA SERIE DI ESPERIMENTI.

### *Intorno all'azione del colera di pollo sull'embrione.*

In una serie di uova innestate a principio dell'incubazione col bacillo del colera di pollo si trovarono gli embrioni morti; e queste uova con embrioni morti non sempre furono aperte nel giorno in cui morì l'embrione, ma si è giudicato il giorno della sua morte dal grado dello sviluppo dell'embrione, raffrontato con quello delle uova di controllo.

Osservazione I. — Dopo quattro giorni dell'incubazione in quattro uova si trovò l'embrione morto; la morte avvenne poche ore prima dell'apertura delle uova; l'esame istologico dell'albumina fece rilevare una grande quantità di microbii del colera di pollo, la coltura in gelatina fu fertile.

Osservazione II. — Dopo cinque giorni in dieci uova si trovò l'embrione morto, a diversa epoca; l'esame dell'albumina fece notare un grande sviluppo di microbii, l'innesto della stessa in gelatina diede abbondanti colonie.

Osservazione III. — Dopo sei giorni dell'incubazione in quattro uova si trovò l'embrione morto; l'esame istologico dell'albumina fece notare abbondante sviluppo del parassita, e l'innesto della stessa fu fertile ed abbondante.

Osservazione IV. — Dopo sette giorni in tre uova l'embrione era morto a diversa epoca; l'esame e la coltura dell'albumina diede il solito risultato.

Osservazione V. — Dopo otto giorni in cinque uova l'embrione era morto a diversa epoca; il solito risultato dall'albumina.

Osservazione VI. — Dopo nove giorni in quattro uova si trovò l'embrione morto a diversa epoca; l'albumina diede il solito risultato.

Osservazione VII. — Dopo dieci giorni in tre uova l'embrione era morto a diversa epoca; l'esame dell'albumina diede il solito risultato: un embrione, si giudicò morto poche ore prima dell'apertura delle uova; l'innesto del suo fegato in gelatina fu fertile <sup>(1)</sup>

(<sup>1</sup>) La raccolta dell'embrione morto come di quello vivo fu fatta colle regole dette innanzi nel metodo, ma specialmente per quelli morti è necessario far rilevare che nessun inquinamento veniva dall'albumina, la quale veniva versata con tutto l'embrione nella vasca con soluzione di sublimato al  $\frac{2}{1000}$ ; l'albumina veniva distaccata con pinzette dalle membrane dell'embrione; e l'embrione col sacco amniotico intatto e senza il torlo si portava sopra una lastra sterilizzata, dove si apriva il sacco amniotico, e da qui poi l'embrione si riportava in sublimato, poi in alcool ordinario e finalmente su altra lastra sterilizzata veniva aperto. L'albumina circostante non ha mai potuto inquinare la superficie esterna dell'embrione, anzi dirò che brandelli dell'albumina dopo aver subita l'azione di pochi secondi del sublimato furono lavati nell'alcool e poi trapiantati su gelatina, e la coltura restò sterile, come sterili restarono i lembi della membrana del liquido amniotico, che circondavano l'embrione dopo l'azione del sublimato e dell'alcool, mentre la stessa albumina e la membrana del liquido amniotico trapiantate su gelatina, prima che avessero subita l'azione del sublimato e dell'alcool, mostrarono delle belle colonie di colera di pollo; perciò il microbio svelato nei tessuti dell'embrione non fu l'effetto di inquinamento esterno.

Osservazione VIII. — Dopo dodici giorni in due uova si trovò l'embrione morto; l'esame istologico dell'albumina e l'innesto della stessa in gelatina diedero il solito risultato; l'innesto del fegato in gelatina fu fertile.

Osservazione IX. — Dopo quattordici giorni in un solo uovo si trovò l'embrione morto poche ore prima dell'apertura dell'uovo; l'innesto dell'albumina e degli organi dell'embrione fu fertile in gelatina, l'esame istologico fece rilevare abbondanti microbi nell'albumina e nel fegato dell'embrione; il restante fegato innestato ad un coniglio determinò la morte dopo 24 ore.

Osservazione X. — Dopo diciannove giorni in due uova si trovò l'embrione morto nel giorno avanti dell'apertura delle uova; la coltura e l'esame istologico dell'albumina e degli organi dell'embrione fecero rilevare grande quantità di parassiti.

Osservazione XI. — Dopo venti giorni in tre uova si trovò l'embrione morto nella notte avanti dell'apertura delle uova; il solito risultato dall'albumina e dagli organi degli embrioni; il fegato di un embrione innestato ad un coniglio determinò la morte dopo 24 ore.

Da queste osservazioni si ricavano due fatti importanti: cioè che verso il nono giorno della incubazione già nei tessuti dell'embrione è penetrato il microbio e perciò ancora qui si ripete il caso osservato negli esperimenti fatti coll'infezione tubercolare attraverso l'embrione, cioè che questo può resistere al microbio, come risulta dalle osservazioni della prima serie di esperimenti; il secondo fatto poi è che il microbio contenuto nei tessuti degli embrioni morti presenta gli stessi caratteri patogenetici del microbio contenuto nell'albumina, ciò che non abbiamo osservato quando l'embrione era vivente.

Finalmente da questi esperimenti risulta un terzo fatto: cioè che la coltura dell'albumina in gelatina restò sempre fertile, quando l'embrione era morto, ciò che non si è osservato quando l'embrione era vivente; e pure in questo ultimo caso sia coll'esame istologico, che coll'innesto dell'albumina all'animale di reazione si svelò la presenza del parassita vivo e patogeno.

Nei primi giorni dell'incubazione le ricerche fatte sulle colture dell'albumina, tanto con embrione vivente che morto, nei risultati si somigliavano; ma dal sesto giorno in poi le cose cambiarono: mentre coll'albumina di embrioni viventi si ebbe coltura negativa fino al ventesimo giorno d'incubazione, con quella di embrioni morti la coltura fu sempre positiva.

Vi è una contraddizione stridente: mentre l'albumina dell'embrione vivente uccideva il coniglio, la sua coltura restava sterile, quella degli embrioni morti uccideva il coniglio e dava coltura positiva.

Una sola ipotesi può conciliare i fatti: cioè se noi ammettiamo, che le sostanze, segregate dall'embrione e riversate nell'albumina per trasformare la stessa in sostanza solubile, impediscano lo sviluppo del parassita, anche quando esso è trapiantato sui sostrati nutritivi coll'albumina contenente dette sostanze embrionali.

Infatti, quando queste sostanze segregate dall'embrione erano scarse, nell'inizio dell'incubazione, si è ottenuta la coltura del parassita dall'albumina in gelatina; quando poi esse sostanze per l'avanzato sviluppo dell'embrione aumentavano, non più si ebbe coltura del parassita dell'albumina innestata in gelatina: morendo poi l'em-

brione, queste sostanze vengono a cessare, ovvero ad essere modificate, ed allora permettono lo sviluppo del parassita dell'albumina, sia che esso venga trapiantato in sostrati nutritivi (gelatina) sia che resti nella stessa albumina circondante l'embrione morto.

Ma a questo modo di vedere, alquanto seducente, si oppone un altro fatto: cioè che l'albumina poi dell'embrione vivente si comportava allo stesso modo come l'albumina dell'embrione morto, se veniva innestata al coniglio, il quale moriva di colera di pollo nell'uno e nell'altro caso. Questo fatto potrebbe ancora avere la sua interpretazione; il coniglio non è un sostrato inerte, come la gelatina, esso coi suoi tessuti ha potuto neutralizzare le sostanze contenute nell'albumina dell'embrione vivente, le quali non permettevano lo sviluppo del parassita sui sostrati nutritivi morti, ed allora il parassita ha avuto tutta la sua piena azione sull'animale vivente.

Comprendo che siamo sopra una serie di ipotesi, ma sono le sole che conciliano i risultati sperimentali, e poi esse ipotesi hanno la loro base sul fatto, che l'albumina in ragione diretta, che veniva modificata dall'embrione si rendeva terreno inadatto allo sviluppo del microbio, finchè l'embrione era vivo; ora noi sappiamo, che queste modificazioni sono di ordine chimico, e perciò il progresso dello sviluppo dell'embrione doveva portare un aumento di dette sostanze modificanti l'albumina, e paralizzanti la vita del microbio; albumina poi, che dopo morto l'embrione, diveniva un terreno propizio alla stessa vita del parassita.

Altri fatti potranno meglio delucidare questa interessante questione per l'avvenire; per ora siamo nel regno delle ipotesi le più plausibili.

### TERZA SERIE DI ESPERIMENTI.

#### *Influenza della stufa sulla mortalità degli embrioni sotto condizioni normali e patologiche.*

La mortalità degli embrioni nelle uova infettate era stata piuttosto elevata; ho voluto osservare in quanta parte vi contribuiva la stufa ed in quanta l'infezione. Sotto le medesime condizioni dell'incubazione misi nella stufa cinquantadue uova normali, e le aprii da 72 ore d'incubazione a venti giorni della stessa, ed ebbi il seguente risultato per numero di embrioni morti e per età degli stessi:

- I. Dopo 72 ore sei embrioni.
- II. Dopo undici giorni otto embrioni.
- III. Dopo venti giorni tre embrioni.

Perciò su cinquantadue uova, diciassette morti e trentacinque viventi, cioè il terzo di embrioni morti.

Su novantacinque uova infettate con  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura di colera di pollo in brodo, ebbi la morte in trentanove embrioni a diversa epoca ancora dell'incubazione e cinquantaquattro degli stessi furono egualmente trovati, a diversa epoca dell'incubazione, viventi: mentre nel primo caso si ebbe la morte sopra un terzo delle

uova, nel secondo caso poco più di un terzo; tutto ciò sta a provare che l'infezione ha avuto poco influsso sulla mortalità dell'embrione.

Se si raffronta ora l'epoca della morte delle uova normali con quella delle uova infettate, si riafferma il concetto che l'infezione ha avuto poco influsso sulla morte dell'embrione.

Infatti il massimo della mortalità nelle uova infettate avvenne al quinto giorno dell'incubazione, quando il microbio non era ancora penetrato nei tessuti dell'embrione; mentre invece la massima mortalità degli embrioni normali avvenne all'undecimo giorno dell'incubazione, epoca appunto in cui nelle uova infettate avviene l'assorbimento del microbio da parte della vescica allantoide, ed intanto a questa epoca la mortalità degli embrioni infettati non fu alta.

Dopo ciò noi dobbiamo attribuire la morte degli embrioni alle oscillazioni termiche della stufa, ed altre condizioni speciali delle stesse uova, perchè bastano queste piccole cause per abbassare i poteri fisiologici dell'embrione per far prendere il predominio al microbio contenuto nei suoi tessuti, e quindi il relativo aumento della mortalità degli embrioni nelle uova infettate; questo fatto sarà riscontrato ancora quando parleremo dell'infezione carbonchiosa sull'embrione di pollo.

Ma considerando che la mortalità per l'infezione del colera di pollo negli animali adulti è molto elevata, noi possiamo dire dai fatti osservati, che l'embrione è non solamente resistente, ma può contenere una dose mortale nei suoi tessuti del parassita 50 volte maggiore di quella di un animale adulto, poichè l'embrione a schiusa pesa 30 grammi ed il coniglio 1500, e questo animale colla stessa dose innestata all'embrione muore, e muore ancora con quella dose di microbi raccolti nei tessuti dell'embrione vivente, il quale invece può continuare a vivere, e venire a schiusa.

#### QUARTA SERIE DI ESPERIMENTI.

##### *Come agisce l'embrione sul microbio del colera di pollo?*

Nelle ricerche precedenti è risultato una serie di fatti, che merita la sua interpretazione; cioè che il bacterio del colera di pollo si può sviluppare nell'albumina modificata dall'azione dell'embrione qualora è messa in tubi, come ancora nelle uova quando l'embrione è morto, invece nelle uova, in questa stessa albumina, se l'embrione è vivente, il microbio non si sviluppa: se poi questa albumina di uova con embrioni viventi contenente microbii, che hanno subito l'azione dell'embrione, è portata su gelatina, ancor qui il microbio non si sviluppa, ma viceversa se l'embrione era morto, allora l'albumina trapiantata in gelatina fa sviluppare il microbio: se la stessa albumina proveniente da embrione vivente contenente microbii (innestati a principio dell'incubazione), viene innestata ad un coniglio, questo muore come se gli si innestasse l'albumina con microbii appartenenti ad embrioni morti.

Più innanzi abbiamo accennato ad ipotesi per interpretare fatti così speciali, vediamo ora se è possibile con alcuni esperimenti venire a sostenere l'ipotesi, cioè che tutto il problema riducesi all'azione della vita dell'embrione, che emette delle sostanze



speciali nell'albumina, le quali secondo le moderne vedute, sarebbero delle sostanze intermedie, le cosiddette *filocitasi*, prodotte dai fagociti: le quali sostanze vengono dagli stessi fagociti emesse negli umori degli animali: sono queste sostanze che colpiscono i microbi e li rendono fragili, ma non sono capaci di renderli inoffensivi; però presi sotto questo stato di fragilità dai fagociti, possono da questi essere digeriti per la citasi contenuta nel loro protoplasma (Metschnikoff).

Osservazione I. — Alcune uova furono iniettate con  $\frac{1}{10}$  di cc. della coltura in brodo di colera di pollo a principio dell'incubazione, e tra il tredicesimo ed il quattordicesimo giorno dell'incubazione si fece un piccolo foro al guscio dell'uovo (l'embrione era vivo perchè si ebbe emorragia puntiforme per la manovra): attraverso questo foro si aspirò un poco dell'albumina resa liquida con tutte le cautele asettiche, e di essa si fecero dei preparati, nei quali risultò, che il microbio non si era moltiplicato, e colla stessa albumina si fecero innesti in gelatina, che restarono sterili. Chiuso il foro con ceralacca, si posero le uova a 25° e sotto questo abbassamento di temperatura morì l'embrione; dopo qualche giorno si aprirono le uova ed allora si notò che in quella stessa albumina era avvenuto un aumento del numero dei microbi, ciò che non era stato possibile accertare tre giorni innanzi, quando nello stesso uovo l'embrione era vivente; e gli stessi organi degli embrioni e l'albumina innestati in gelatina mostrarono abbondante sviluppo di batterii, quando tre giorni prima da altri embrioni consimili non si ebbe coltura.

Osservazione II. — Altre uova a dieci e quindici giorni dell'incubazione (infettate all'inizio della stessa) si tennero alla temperatura di 30° per 24 ore, e ciò allo scopo di abbassare i poteri fisiologici dell'embrione, e dopo 24 ore si fece il foro al guscio dell'uovo (embrione tuttavia vivente): fu preso attraverso il foro un brandello dell'albumina, con tutte le cautele asettiche, e l'innesto in gelatina restò sterile; l'esame istologico non fece notare aumento di numero del parassita, quantunque l'embrione non avesse al completo i suoi poteri fisiologici; ma continuando a tenere queste uova per altre 48-72 ore all'ambiente, allora si constatò la morte dell'embrione, e nell'albumina e negli organi dello stesso si notò abbondante sviluppo del microbio, ciò che non fu possibile notare con embrioni viventi, quantunque fossero stati abbassati i loro poteri fisiologici.

Il microbio contenuto nei tessuti dell'embrione fu patogeno pel coniglio, il quale coll'innesto del fegato dell'embrione dopo 48 ore morì di colera di pollo.

Nè è da supporre, che il bacterio sia penetrato dall'albumina nei tessuti dell'embrione, dopo che questo era morto, perchè vi sono degli esperimenti fatti per dimostrare che ciò non può avvenire; ma il microbio contenuto nei tessuti dell'embrione morto era penetrato prima, che fosse avvenuta la sua morte, per mezzo dell'assorbimento della vescica allantoide, solamente che detto microbio era stato impedito nel suo sviluppo dall'azione diretta dell'embrione vivente.

Osservazione III. — Messe ad incubare le uova sane e costatata la vita dell'embrione a quattordici giorni, furono sottratte dalla stufa, e morto l'embrione dopo tre giorni tenuto alla temperatura dell'ambiente, le uova vennero allora innestate con coltura di colera di pollo e dopo tre giorni riaperte, si trovò nell'albumina abbondante sviluppo del microbio; i tessuti dell'embrione, i quali furono innestati ad

un coniglio, restarono senza risultati, come pure restò sterile la coltura degli organi in gelatina, ma fertile invece quella dell'albumina; e ciò perchè il parassita entra solamente nei vasi, quando l'embrione è vivente.

Questo esperimento è un'altra prova, che il microbio, che si trova nei tessuti degli embrioni morti, penetra durante la vita degli stessi, i quali finchè vivono si oppongono alla moltiplicazione dei microbii, ma appena avviene la morte loro per cause accidentali, come le oscillazioni termiche della stufa, il bacterio si moltiplica nei tessuti embrionali e nell'albumina circostante.

Da tutti questi esperimenti risulta chiaro che lo sviluppo del microbio non avviene finchè l'embrione è vivente, così possiamo spiegare, perchè nei tessuti dell'embrione si possa accumulare una grande quantità di microbii assorbiti dall'albumina, da potere uccidere un animale adulto, perchè per mezzo delle filocitasi l'embrione rende i microbii inoffensivi per l'organismo suo, ma non per quello dell'animale estraneo; ma continuando questa azione degli umori dell'embrione sul microbio, sia nei suoi tessuti, che nell'albumina, ne può alterare le qualità biologiche e fino la sua distruzione e perciò molte volte riesce difficile colla coltura svelare il bacillo nei tessuti viventi dell'embrione.

Ma è realmente l'embrione coi suoi succhi, che impedisce ed infiacchisce il microbio? Io dai fatti osservati nell'albumina, dove mancano elementi cellulari, sono indotto a pensare che tutta l'azione dell'embrione è chimica, dovuta alla segregazione dei prodotti dei suoi elementi cellulari; alcuni di questi prodotti rendono solubile l'albumina da un lato, ed altri influiscono sulla vita del microbio.

Il trovare microbii negli elementi cellulari non significa che i microbii sieno vivi; essi possono esser già cadaveri, però prima paralizzati dall'azione delle secrezioni degli elementi cellulari dell'embrione riversati nel plasma sanguigno e nell'albumina, ed in questo stato di paralisi i microbii presi dagli elementi cellulari, sono dagli stessi digeriti per mezzo della così detta citasi (alexine); io sono assolutamente indotto ad appoggiare la dottrina che sostiene che la principale azione dell'embrione sui microbii è di natura umorale, per i fatti osservati nell'albumina dove mancano elementi cellulari, pur accettando che detti umori sieno il prodotto di secrezioni degli elementi cellulari, e riversati nell'albumina per mezzo dei vasi embrionali.

L'invocare l'azione dell'ossigeno difettoso per la scarrezza di questo gas nell'albumina degli embrioni viventi sul microbio del colera di pollo, per cui questo microbio non vegeta bene, a me pare un dubbio infondato, giacchè noi sappiamo, che al decimo giorno dell'incubazione la vescica allantoide funziona da organo assorbente di albumina e di ossigeno, per cui la penetrazione di questo gas è sufficiente per mantenere la vita dell'embrione e del microbio, e pur non per tanto il microbio non si sviluppa: perchè il microbio sia nell'albumina, che nei tessuti embrionali è impedito nel suo sviluppo dalle sostanze segregate dagli elementi embrionali, le quali sostanze sono scarse nell'inizio dell'incubazione, abbondanti a metà ed alla fine dell'incubazione: però o cessano colla morte dell'embrione, o sono modificate nella loro azione perchè permettono lo sviluppo del microbio nei tessuti e nell'albumina: tutto ciò significa che dette sostanze sono di facile alterazione. Questo fatto avviene ancora quando l'albumina dopo un certo tempo dell'incubazione viene sottratta dalle uova di embrioni viventi, e viene messa in tubi, e lì trapiantato il microbio, esso vi vegeta: ma sor-

prende il fatto che il microbio contenuto nell'albumina di embrioni viventi se è innestato coll'albumina sulla gelatina, la sua coltura resta sterile: per me questo ultimo fatto ha il significato, che sotto quelle condizioni questi prodotti embrionali si mantengono ancora capaci di impedire lo sviluppo del microbio in un sostrato inerte, ciò che non avviene se l'innesto dell'albumina contenente microbio si fa nell'animale vivente, perchè questo muore di colera di pollo e ciò perchè l'essere vivente è capace di distruggere le sostanze che impediscono lo sviluppo del microbio, il che non può fare un sostrato inerte qual'è la gelatina. Questo fatto contraddittorio potrebbe dipendere dall'azione distruttrice che hanno i succhi di un animale eterogeneo sui succhi di altro animale? sarebbe in giro qui la legge dei sieri eterogenei e della reciproca azione distruttiva?

#### QUINTA SERIE DI ESPERIMENTI.

##### *La grande resistenza dell'embrione contro il microbio del colera di pollo.*

L'aver notato che nell'albumina delle uova innestate a principio dell'incubazione, il microbio del colera di pollo si rendeva più piccolo della sua abituale grandezza e forma, e che nell'albumina poteva essere fino ad un certo punto distrutto come lo dice uno degli esperimenti al diciassettesimo giorno dell'incubazione con embrione vivente, l'aver notato che ancora negli embrioni si può trovare il microbio in scarsa quantità, perchè gli organi degli embrioni innestati ai conigli, non ne determinarono la morte, come dimostrano le osservazioni XII, XIII, XIV della prima serie di esperienze, ma che viceversa si ottenne la coltura del microbio dagli stessi organi; da questi fatti si poteva dedurre, che l'embrione poteva ancora avere nei suoi tessuti il potere di distruggere il microbio come fa nell'albumina.

Questi fatti però non erano così manifesti e convincenti da ammettere, che l'embrione avesse tanta potenza distruttrice contro il microbio del colera di pollo, sia nell'albumina che nei suoi tessuti; sorse il dubbio che l'embrione resisteva al microbio, perchè questo si era attenuato.

Ora, per dimostrare che l'embrione ha realmente grande resistenza contro il microbio del colera di pollo e lo può fin distruggere, ho voluto fare una serie di ricerche a questo proposito.

Si posero nella stufa una serie di uova, le quali vennero innestate a metà dell'incubazione con  $\frac{1}{10}$  di cc. della coltura in brodo di colera di pollo.

Osservazione I. — Dopo 6 ore embrione vivente, i suoi organi furono innestati ad un coniglio, che morì di colera di pollo dopo 24 ore.

Osservazione II. — Dopo 48 ore embrione vivente, un coniglio venne innestato cogli organi dell'embrione e morì dopo cinque giorni di colera di pollo.

Osservazione III. — Dopo tre giorni, embrioni viventi. Innesto dell'albumina in gelatina, scarso sviluppo; l'innesto dell'albumina al coniglio determinò la morte dopo 24 ore.

Osservazione IV. — Dopo cinque giorni, embrioni viventi; un coniglio fu innestato con i tessuti dell'embrione e morì dopo 24 ore; l'esame istologico del fegato dell'embrione fece notare, che vi era parassita libero, od incluso negli elementi cellulari.

Osservazione V. — Embrione vivente dopo sei giorni; la coltura del contenuto dello stomaco restò sterile, ma l'esame del contenuto dello stomaco fece notare il parassita molto piccolo dalla sua abituale forma (fig. XXI): l'innesto del fegato al coniglio non produsse nessun effetto in questo animale.

Osservazione VI. — Embrioni viventi dopo dieci giorni; l'innesto dell'albumina residuale ad un coniglio determinò la morte dopo 24 ore; l'innesto degli organi degli embrioni ad un coniglio restò senza risultato.

Le presenti osservazioni realmente dimostrano che il microbio innestato nelle uova al decimo giorno dell'incubazione, dopo 6 ore si era in tanta quantità raccolto nei tessuti dell'embrione da potere uccidere un coniglio se questo veniva innestato coi tessuti embrionali, e che perciò l'embrione resiste alla rapida penetrazione dei microbii nei suoi tessuti, e può arrivare realmente a distruggere i microbii, come lo dimostrano le osservazioni V e VI.

Raffrontando la mortalità degli embrioni nelle uova innestate a principio della incubazione, con quelle degli embrioni di uova innestate a metà dell'incubazione, con la stessa dose di microbii, risulta che la mortalità degli embrioni è maggiore nel secondo caso; ma resta il fatto, che un coniglio muore con la dose di microbii contenuti nei tessuti dell'embrione vivente, mentre questo alla sua volta può resistere alla infezione, se si lascia ulteriormente sviluppare.

E per saggiare sempre più la grande resistenza dell'embrione al colera di pollo, io ho voluto innestare  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura in brodo di detto microbio al tredicesimo giorno dell'incubazione delle uova, epoca del massimo potere assorbente dei vasi della vescica allantoide, talchè più rapidamente ed in maggior quantità il microbio penetra nei tessuti embrionali.

Le uova innestate furono quattordici e nelle stesse si trovarono embrioni viventi dopo quattro e sette giorni, cioè al sedicesimo e ventesimo giorno dell'incubazione.

Dal fegato degli embrioni viventi si ebbe coltura virulenta del microbio, però si trovarono ancora al sedicesimo ed al ventesimo giorno embrioni morti, ma ciò non distrugge la grande resistenza dell'embrione all'infezione; e se il microbio nei tessuti dell'embrione non fu attenuato, ciò forse dipese dal poco tempo della durata dell'azione dell'embrione sul bacillo del colera di pollo.

#### SESTA SERIE DI ESPERIMENTI.

##### *Le piccole dosi di microbii possono essere distrutte dall'embrione?*

Si volle diminuire la dose della coltura allo scopo di assodare due fatti: cioè che mentre negli organi dell'embrione si raccoglie tanta quantità di batterii da ammazzare un pollo od un coniglio adulto, l'embrione non solo sopravvive, ma può ancora arrivare a distruggere la dose mortale di microbii per l'animale adulto.

Il coniglio è suscettibile di morire con  $\frac{1}{20}$  di cc. della coltura in brodo del colera di pollo, e perciò questa dose fu innestata ad una serie di uova a dodici giorni dall'incubazione.

Osservazione I. — In sei uova dopo 6 ore dall'iniezione del microbio si trovò l'embrione vivente e si fecero le seguenti ricerche: la coltura del fegato dei sei embrioni fu positiva; la coltura del contenuto dello stomaco fu solamente positiva in due embrioni; l'innesto del fegato di due embrioni fu fatto rispettivamente a due conigli, i quali morirono dopo 24 ore di colera di pollo; ed i fegati appartenevano a quegli embrioni, che diedero ancora la coltura dal contenuto dello stomaco; l'innesto del fegato degli altri quattro embrioni rispettivamente a quattro altri conigli, non produsse nessuno effetto.

Osservazione II. — Dopo 24 ore in due uova l'embrione era vivente; la coltura del fegato di uno di essi riuscì fertile; due conigli innestati con i rispettivi fegati morirono dopo 24 ore di colera di pollo.

Osservazione III. — Dopo 48 ore in quattro uova vi erano embrioni viventi e si fecero le seguenti ricerche:

Primo embrione: l'innesto del fegato su gelatina restò sterile, come ancora avvenne pel contenuto dello stomaco; l'innesto del fegato al coniglio non determinò la morte dell'animale.

Secondo embrione: la coltura del fegato e del contenuto dello stomaco restò sterile sulla gelatina; l'innesto del fegato al coniglio non determinò la morte di questo animale.

Terzo embrione: l'innesto del fegato su gelatina diede scarso sviluppo di colonie, mentre il contenuto dello stomaco restò sterile; l'innesto del fegato ad un coniglio determinò la morte dopo 24 ore.

Quarto embrione: l'innesto del fegato su gelatina diede scarso sviluppo di colonie, quello dello stomaco restò sterile; l'innesto del fegato ad un coniglio ne determinò la morte dopo 24 ore.

Osservazione IV. — Da queste uova si ebbero embrioni viventi verso il ventesimo giorno dell'incubazione, e tutte le ricerche solite fatte intorno al fegato restarono infruttuose.

Da questi esperimenti si ricava il fatto, che ancora con la dose minima di microbii, dopo sei ore dall'innesto delle uova al dodicesimo giorno dell'incubazione, si può accumulare tanta quantità di bacilli nel fegato dell'embrione da essere questa quantità mortale pel coniglio, e che dopo 24 ore che il microbio è penetrato nei tessuti dell'embrione non può essere da questo distrutto, ma invece lo può essere dopo 48 ore, e che pur non per tanto con tanti microbii nel fegato l'embrione continua a svilupparsi e può divenire un pollo adulto.

#### SESTA SERIE DI ESPERIMENTI.

*Attenuazione del microbio del colera di pollo assorbito dall'embrione; permanenza del potere patogeno di quello contenuto nell'albumina circondante l'embrione.*

Si è spesso notato, che gli organi degli embrioni innestati ai conigli sono restati senza risultati, mentre poi dagli stessi organi si ottenevano delle colture e l'esame istologico si dimostrava la presenza del parassita negli endotelii vasali del fegato,

come risultò dalle osservazioni XII, XIII, XIV della prima e VI della seconda serie di esperimenti.

Due ipotesi ci si possono presentare innanzi alla mente: o che il bacterio è stato distrutto in massima parte e se ne trova in tanta piccola quantità da essere svelato dalla sola coltura e non essere capace di uccidere un coniglio, ovvero che il bacterio, pur conservando il suo potere vegetativo, era stato attenuato nei suoi poteri patogeni prima che dagli stessi tessuti embrionali venisse del tutto distrutto, come si vedrà in altre ricerche.

Per studiare se realmente il microbio del colera di pollo fosse stato attenuato dai tessuti dell'embrione, io riporterò alcune osservazioni, che parlano in favore di questa possibilità.

Osservazione I. — Un uovo fu innestato a principio dell'incubazione con  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura di colera di pollo in brodo e fu aperto al diciannovesimo giorno di sviluppo dell'embrione, che era vivente; s'innestò un coniglio coll'albumina circostante, e questo morì dopo 24 ore di colera di pollo; s'innestò un secondo coniglio con tre quarti del fegato e questo coniglio non morì; si ricavò una coltura dal restante terzo del fegato, la quale fu iniettata ad un coniglio, che restò vivente e sano.

L'esame istologico del frammento del fegato fece rilevare il parassita contenuto nei leucociti e negli endotelii dei capillari.

Dalla bile del fegato di questo embrione, come pure dal contenuto dello stomaco, si ottennero delle colture, quella dello stomaco fu innestata ad un coniglio, il quale morì dopo cinque giorni con profonda emaciazione, ma dal suo sangue non si ebbe la solita coltura (come avviene nella morte per setticemia colerica), nè coll'esame istologico si riscontrò il parassita nel sangue; nel punto dell'iniezione della coltura si trovò un'escara, la quale conteneva il bacillo del colera di pollo, simile per forma a quello della coltura, ed il coniglio non morì di setticemia, ma di intossicazione; simile risultato è registrato in altre ricerche.

Osservazione II. — Embrione vivente di venti giorni, proveniente da uovo innestato a principio d'incubazione con  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura di colera di pollo; l'albumina residuale innestata ad un coniglio determinò la morte di questo animale dopo 24 ore per setticemia da colera di pollo; dal fegato dell'embrione si ottenne una coltura, la quale venne innestata ad un coniglio, che morì dopo quaranta giorni emaciato, e senza che il suo sangue svelasse la presenza del parassita, sia colla coltura, che coll'esame istologico; dallo stomaco dello stesso embrione si ottenne una coltura, che innestata ad un coniglio restò senza risultato, tranne un'emaciazione di questo animale.

L'esame istologico del fegato dell'embrione fece notare il parassita nei leucociti e negli endotelii dei vasi epatici.

Osservazione III. — Embrione vivente di diciassette giorni, proveniente da uovo innestato a principio dell'incubazione con  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita coltura: l'albumina residuale fu innestata ad un coniglio, che morì dopo 24 ore di setticemia colerica; la coltura ottenuta dallo stomaco dell'embrione fu innestata ad un coniglio, che sopravvisse: invece la coltura ottenuta dal fegato dell'embrione innestata ad un coniglio, ne determinò la morte dopo 24 ore; l'esame istologico del fegato dell'embrione fece notare che il parassita era contenuto negli endotelii vasali; l'esame istologico del contenuto dello stomaco rivelò la presenza del parassita.

Da queste tre osservazioni si ricava il fatto che mentre il microbio del colera di pollo contenuto nell'albumina circostante all'embrione è sempre virulento per il coniglio, quello invece contenuto nel fegato dell'embrione di diciannove e venti giorni è attenuato, come pure il microbio contenuto nello stomaco dell'embrione di diciassette, diciannove e venti giorni è stato sempre inattivo per il coniglio; ma all'opposto il microbio contenuto nel fegato di embrione di diciassette giorni è stato patogeno per il coniglio: questo ultimo fatto non deve sorprendere, perchè come si è detto nel capitolo della infezione tubercolare dell'embrione, il bacillo assorbito dalla vescica allantoide passa dal fegato nello stomaco per il dotto epatico (giusto i rapporti anatomici nella vita embrionale del dotto caledoco e dello stomaco); il parassita che trovasi nello stomaco è sottoposto perciò prima all'azione del fegato poi a quella dello stomaco, e perciò il microbio contenuto in questo organo può attenuarsi prima di quello contenuto nel fegato.

Da queste tre osservazioni e da altre, che esporrò, riguardanti i pulcini venuti a schiusa, mi confermo nell'opinione, che realmente il microbio del colera di pollo può essere o distrutto od attenuato dall'embrione; però questo fatto non sempre si verifica durante l'incubazione, perchè alcuni pulcini venuti a schiusa hanno ancora presentato il microbio virulento dopo 24 e 72 ore dopo la schiusa: ma con tutto ciò resta assodato il fatto che l'embrione resiste all'infezione, ciò che non è possibile per il pollo adulto, e che detto embrione può non solo distruggere il microbio ricapitato nei suoi tessuti, ma ancora attenuarlo in molti casi.

La resistenza dell'embrione all'infezione risulta in modo splendido quando si esaminano gli embrioni di dodici a quattordici giorni d'incubazione, poichè dopo 6 ore dall'iniezione nelle uova si contiene tanto virus nel fegato dell'embrione, che può uccidere un coniglio, ed intanto l'embrione continua a svolgersi.

Se questi risultati dimostrano il fatto interessante, che l'embrione ha il potere di impedire lo sviluppo del microbio nell'albumina, (modificata dallo stesso embrione), ed ancora il potere di attenuare e distruggere il microbio ricapitato nei suoi tessuti; però tanto per la morte, che per l'attenuazione del microbio deve intervenire l'azione diretta delle cellule embrionali, oltre a quella delle loro secrezioni, riversate nel sangue ed indi nell'albumina attraverso la vescica allantoide, e l'aria vascolare; infatti nei tessuti embrionali vi concorre per la distruzione del microbio la digestione cellulare, giacchè il parassita si trovava annidato nei leucociti e negli endotelii vasali: per l'infezione tubercolare invece, di cui non si è mai ottenuta attenuazione attraverso l'embrione (come numerose ricerche mi hanno dimostrato), il bacillo era trasformato in forma di cocco nel siero del sangue e nell'albumina, senza l'intervento degli endotelii, i quali invece fissavano le forme provenienti dalla trasformazione del bacillo nell'albumina o nel siero del suo sangue, per quindi poi da queste forme venir fuori il nuovo il bacillo, che dava origine al tubercolo tardivo nei pulcini nati da uova infettate.

Se noi diamo uno sguardo alle due dottrine, che si contendono la interpretazione del processo dell'immunità, cioè la umorale e la cellulare, io credo che vi sieno elementi di fatto per ritenere il valore di entrambe le dottrine, e per lo meno per l'embrione possiamo dire, che l'impedimento allo sviluppo del microbio del colera di pollo è un fatto, che devesi attribuire agli umori embrionali, che agiscono tanto nell'albu-

mina che nei tessuti, ma che per la attenuazione e la distruzione del microbio vi è bisogno del concorso diretto degli elementi cellulari.

Se questi fatti possono ancora applicarsi alla vita adulta, non è questo il momento di discuterne; però non posso fare a meno di dire, che le mie vedute intorno alla azione dell'embrione non sono molto dissimili da quelle sostenute da Metschnikoff nel congresso di Parigi (1900) nel suo rapporto sull'immunità.

L'immunità ha per me le stesse leggi tanto nella vita adulta, che nella vita embrionale, ma solamente che i poteri embrionali sono esagerati in rispetto a quelli della vita adulta in ciò che riguarda il processo dell'immunità; tanto vero, che l'embrione può venire in lotta coll'infezione più grave dell'animale adulto e vincerla.

Certamente guardata da vicino la cosa, è tanto naturale che sia così; perchè gli elementi cellulari embrionali, che hanno un potere eccessivo formativo e nutritivo debbono presentare ancora il potere dell'immunità superiore a quello dell'essere adulto, in cui i poteri nutritivi e formativi sono meno manifesti: perchè dalle moderne ricerche risulta che il potere dell'immunizzazione è un fatto nutritivo, riducendosi in fondo lo stesso all'assorbimento e digestione dei microbii.

E con questi fatti osservati negli embrioni, noi diamo ragione al concetto, da cui si è partiti nelle presenti indagini, cioè che la reazione dell'embrione verso i microbii debba essere diversa da quella degli esseri adulti, e che l'embrione non deve essere considerato alla stessa stregua di un essere adulto, perchè allora andremmo incontro ad un errore fondamentale di biologia generale; i fatti sperimentali per ora hanno affermato le idee dalle quali si è presa la mossa.

#### OTTAVA SERIE DI ESPERIMENTI.

*Quanto tempo dopo la schiusa può restare virulento il microbio del colera di pollo nei tessuti dei neonati?*

Dalle osservazioni precedenti nasce la convinzione che l'embrione può distruggere il microbio del colera di pollo nei suoi tessuti od attenuarlo; si volle sapere se mai questo fatto fosse costante, ovvero che alcuni pulcini potessero portare ancora nei loro tessuti il microbio virulento, ma che cessate le condizioni di opposizione embrionale al microbio, questo avrebbe prodotto i suoi cattivi effetti nei pulcini neonati.

#### CATEGORIA I.

Dalle uova tenute sotto una chioccia ed innestate a principio dell'incubazione con  $\frac{1}{4}$  di cc. di coltura in brodo di colera di pollo, vennero quattro pulcini a schiusa.

#### *Storia dei pulcini.*

Osservazione I. — Il primo pulcino morì dopo poche ore dalla schiusa, ed il fegato innestato in gelatina diede una coltura pura del microbio; la gallina, che aveva



aiutato l'embrione alla schiusa si infettò per mezzo delle membrane fetali e morì di colera di pollo.

Osservazione II. — Il secondo pulcino morì dopo 24 ore; col suo fegato venne innestata una gallina, la quale morì di colera di pollo dopo 24 ore, come risultò dall'esame e dalla coltura del suo sangue.

Il residuo dell'albumina e delle membrane, raccolte dal guscio dell'uovo di questo pulcino, fu innestato ad un coniglio, che morì egualmente di colera di pollo.

Osservazione III. — Un terzo pulcino morì dopo 72 ore dalla schiusa e dei suoi organi si fece innesto ad un coniglio, che morì di colera di pollo.

Osservazione IV. — Il quarto pulcino dopo sei giorni venne ucciso, e fatta la coltura del fegato, dopo molti giorni comparve nella gelatina qualche colonia stentata, la quale fu coltivata posteriormente in brodo e, questa coltura fu innestata ad un coniglio, che non morì di setticemia.

Dei restanti organi del pulcino si fecero innesti a tre galline, le quali restarono sempre sane, e facendo l'esame del sangue delle stesse dopo 24 ore dell'innesto, come pure al sesto giorno, non si riscontrarono microbii nel loro sangue.

#### CATEGORIA II.

Gli esperimenti innanzi citati hanno fatto notare, che in tre pulcini il bacillo si era mantenuto virulento nei tessuti fino a 72 ore dopo la schiusa, nel quarto dopo il sesto giorno il bacillo si riscontrò attenuato.

Sorse il dubbio, che le uova, che diedero i quattro pulcini, fossero innestate con dose eccessiva di microbii e perciò s'innestarono una serie di uova con  $\frac{1}{10}$  di cc. della coltura in brodo del colera di pollo a principio dell'incubazione.

Nacquero alcuni pulcini, due di questi furono adoperati per questa ricerca, ed altri mantenuti in vita furono adoperati per il saggio dell'azione del colera di pollo nei pulcini nati da uova infettate.

Osservazione I. — Un pulcino appena nato venne ucciso, il fegato venne innestato ad un coniglio, che morì di marasma e non di setticemia colerica; l'esame istologico del fegato del pulcino fece notare forme parassitarie incluse nei leucociti e negli endotelii vasali del fegato. La coltura del fegato restò sterile. Il sangue del coniglio morto per marasma fu iniettato ad altro coniglio, il quale dopo 24 ore morì senza fatti di setticemia colerica; il sangue di questi due conigli coltivato restò sterile.

Osservazione II. — Si ammazzò il secondo pulcino al quinto giorno dalla schiusa; il fegato coltivato su gelatina diede una colonia stentata nel suo sviluppo; trasportate dette colonie in brodo, se ne ebbe una coltura che fu iniettata ad un coniglio, e questo restò sano; l'esame istologico del fegato del pulcino fece notare forme piccolissime del parassita contenute negli endotelii vasali.

#### CATEGORIA III.

Le ricerche della precedente categoria ci dicono, che il microbio del colera di pollo può realmente non conservare le sue qualità virulenti nei tessuti dei neonati, quando viene innestato alle uova in piccola dose ed a principio dell'incubazione, dose però sempre mortale pel pollo adulto; si volle perciò notare se mai innestando la stessa dose

della categoria precedente, ma a metà dell'incubazione, gli effetti fossero stati diversi per la virulenza del microbio riscontrato nei tessuti del neonato, avendo il microbio subita per minor tempo l'azione dell'embrione.

Da uova innestate a metà dell'incubazione con un  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura in brodo di colera di pollo nacquero alcuni pulcini, quattro furono adibiti per questa ricerca ed altri per esperimenti diversi.

Osservazione I. — Un pulcino non poté completamente venire a schiusa; si uccise, ed il fegato fu innestato ad un coniglio, che restò sano; le colture del fegato del pulcino restarono sterili; l'esame istologico di questo organo non fece rilevare il parassita, nè esso si riscontrò ancora nel contenuto dello stomaco.

Osservazione II. — Dopo tre giorni si ammazzò un pulcino; la coltura del fegato restò sterile; lo innesto del fegato ad un coniglio restò senza risultato; l'esame istologico del fegato del pulcino non fece rilevare il parassita.

Osservazione III. — Si ammazzò il pulcino dopo sei giorni; l'innesto del fegato in gelatina restò sterile; l'innesto del fegato ad un coniglio determinò il marasma di questo animale, ma non la setticemia colerica; l'esame istologico del fegato del pulcino non fece rilevare il parassita.

Osservazione IV. — Al nono giorno si ammazzò il pulcino; le colture del fegato restarono sterili; il coniglio innestato col fegato restò sano; l'esame istologico non fece rilevare il parassita nel fegato del pulcino.

## NONA SERIE DI ESPERIMENTI.

### *Esiti lontani dell'infezione embrionale da colera di pollo sui neonati.*

Dagli esperimenti antecedenti risulta che l'embrione realmente può giungere a digerire le grosse e le piccole dosi dei microbii del colera di pollo sempre mortali per l'animale adulto; allora si vollero studiare gli effetti lontani dell'infezione embrionale vinta nei neonati, dopo molto tempo dalla schiusa, assistendo al naturale svolgimento della loro vita.

#### CATEGORIA I.

Da uova innestate con  $\frac{1}{20}$  di cc. di coltura di colera di pollo in brodo (dose mortale per la gallina e pel coniglio) nacquero quattro pulcini; in alcune uova si trovò morto l'embrione verso il sedicesimo giorno dell'incubazione, ed in altre a principio della stessa.

Osservazione I. — Dopo venti giorni dalla schiusa morì un pulcino; nessuna lesione ad occhio nudo; la coltura del sangue restò sterile in gelatina; l'esame istologico degli organi fece notare atrofia degli stessi, in ispecial modo del fegato, e senza accenno di microrganismi nei tessuti.

Osservazione II. — Dopo trentacinque giorni morì un pulcino fortemente emaciato; la coltura del sangue e del fegato restò sterile; il fegato fu innestato ad un

coniglio, il quale durò in vita tre mesi, ma morì marantico: il più accurato esame del sangue e dei tessuti del coniglio non fece rilevare il microbio del colera di pollo.

Osservazione III. — Dopo quaranta giorni morì un pulcino emaciato; la coltura del sangue restò sterile; l'innesto del fegato ad un coniglio determinò la morte dopo cinque giorni, non per setticemia colerica, ma per intossicazione.

Osservazione IV. — Dopo quarantadue giorni morì il quarto pulcino; la coltura del sangue restò sterile; il coniglio, innestato col fegato, dopo otto giorni morì di intossicazione.

#### CATEGORIA II.

Di dieci pulcini nati da uova innestate con  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura in brodo di colera di pollo a principio dell'incubazione, in soli due fu seguito il decorso della loro vita.

Osservazione I. — Dopo quarantacinque giorni morì un pulcino emaciato; dal sangue si ottenne una coltura in brodo e gelatina, la quale coltura aveva tutto l'aspetto del colera di pollo, ma innestata ad un coniglio alla dose di 2 cc., il coniglio morì dopo quindici giorni di pneumonite; l'esame e la coltura degli organi non svelarono il bacillo del colera di pollo, mentre l'esame istologico del fegato del pulcino svelò un piccolo bacillo, che aveva la somiglianza con quello del microbio del colera di pollo.

Osservazione II. — Il secondo pulcino morì dopo sessanta giorni emaciato e cogli stessi risultati del caso precedente, cioè si ebbe coltura del fegato, ma non patogena pel coniglio.

#### CATEGORIA III.

Da uova innestate a metà di incubazione con  $\frac{1}{10}$  di cc. della coltura in brodo di colera di pollo nacquero otto pulcini; di tre si seguì il decorso della loro vita, gli altri furono adibiti per altri esperimenti.

Osservazione I. — Dopo settantanove giorni morì un pulcino emaciato, ma ammazzato da un topo; la coltura del sangue restò sterile, l'esame istologico del fegato non fece rilevare lesioni.

Osservazione II. — Dopo quattro mesi morì il secondo pulcino emaciato; coltura del sangue negativa, atrofia semplice degli organi.

Osservazione III. — Dopo nove mesi e mezzo morì il terzo pulcino marantico; coltura del sangue negativa ed atrofia semplice degli organi; anche all'esame istologico gli organi non fecero rilevare lesioni importanti.

#### DECIMA SERIE DI ESPERIMENTI.

*Può divenire immune di colera di pollo un pulcino, che ha superato la infezione nella vita embrionale?*

Cogli esperimenti antecedenti si è notato, che il microbio del colera di pollo, poteva essere attenuato dall'embrione e che ancora dai neonati si ottennero colture del microbio attenuato, alcuni giorni dopo dalla schiusa; era allora naturale indagare, se i

neonati sopravvissuti all'infezione fossero divenuti immunizzati contro la infezione del microbio del colera di pollo.

#### CATEGORIA I.

Due dei pulcini nati da uova innestate con  $\frac{1}{4}$  di cc. di coltura in brodo a quindici giorni della schiusa erano vispi e furono iniettati con coltura di colera di pollo in proporzione del loro peso, e per controllo si usarono due galline e due conigli.

I pulcini e le galline morirono dopo 36 ore, i conigli dopo 24 ore di setticemia di colera di pollo.

#### CATEGORIA II.

Tre dei pulcini nati da uova innestate con  $\frac{1}{10}$  di cc. della coltura in brodo a metà dell'incubazione, dopo due mesi vennero sottoposti all'infezione dello stesso microbio e per controllo ebbero un coniglio; gli animali tutti morirono dopo 24 ore di setticemia.

#### CATEGORIA III.

Molti pulcini, nati da uova innestate con diverse dosi di bacilli del colera di pollo, i quali pulcini non furono adibiti ad altro studio, raggiunta l'età di tre mesi furono sottoposti all'infezione di colera di pollo, e tutti morirono di setticemia colerica.

### CONCLUSIONI.

Dopo la lunga discussione fatta intorno ai risultati ottenuti coll'infezione tubercolare aviaria negli embrioni, io stimo che molti fatti osservati negli embrioni sottoposti all'infezione del colera di pollo si somigliano a quelli osservati nell'infezione tubercolare, e perciò diverrebbe oziosa un'ulteriore discussione; io credo opportuno invece di dare sotto forma di conclusioni i risultati ottenuti da queste dieci serie di esperimenti; e non bisogna darmi colpa, se si sono riferiti tutti i particolari osservati, perchè alcuni si sarebbero potuti dare per sommi capi, ma la mia esposizione è stata fatta ad arte, per mettere il lettore nel caso di giudicare da sé le cose, come io le ho trovate, e ciò perchè essendo questa una ricerca, che per la prima volta viene fatta intorno alla diretta infezione embrionale, i dettagli non sono mai soverchi; tanto più che chi espone i fatti ha sempre il suo lato soggettivo e può fare apprezzamenti, che possono oltrepassare i limiti dei fatti esposti, ma chi freddamente legge i fatti nei loro dettagli può apprezzarli senza soggettività, e nella loro pura realtà.

E concludendo io posso dire a questo modo:

I. Il microbio del colera di pollo si coltiva nell'albumina modificata dall'embrione e non in quella delle uova nelle quali non si è sviluppato l'embrione.

II. L'embrione finchè vive oppone una resistenza allo sviluppo del microbio sia nell'albumina circostante, che nei suoi tessuti.

III. La resistenza dell'embrione è di gran lunga maggiore di quella che, a parità di condizione, può offrire il pollo adulto

IV. L'embrione può distruggere il microbio penetrato nei suoi tessuti, anche quando esso microbo raccolgasi in tanta dose da uccidere un animale adulto.

V. L'embrione può attenuare il potere patogeno del microbio, che è penetrato nei suoi tessuti, ma non quello che trovasi nell'albumina circostante; solamente su quest'ultimo mezzo esercita l'azione di impedirne lo sviluppo, pur essendo il terreno divenuto propizio alla vita del microbio.

VI. Se l'embrione non giunge a distruggere od attenuare il microbio penetrato nei suoi tessuti, ne impedisce lo sviluppo fino alla schiusa; ma dopo questa epoca il pulcino può morire di setticemia colerica.

VII. Quantunque sia stata vinta la infezione embrionale, pure l'embrione venendo a schiusa può morire allo stadio di pulcino per intossicazione, cioè per il veleno del microbio, che si era fissato ai suoi elementi cellulari.

VIII. Il pulcino può vincere la intossicazione acuta e divenire un pollo adulto; ma lentamente si prepara alla morte per marasma, cioè per intossicazione cronica.

IX. Il prodotto tossico è contenuto nei tessuti degli embrioni e specialmente poi in quelli dei pulcini, perchè se frammenti di fegato di essi vengono innestati ad un coniglio, questo muore di intossicazione.

X. Il prodotto tossico in ragion diretta che si avvanza lo sviluppo del pulcino, viene dallo stesso man mano distrutto, per cui anche l'animale che viene innestato cogli organi del pulcino può ritardare a morire, ma però cade in lento marasma.

XI. La coltura del microbio attenuato dall'embrione innestata ad un coniglio spesso determina in questo animale la morte per intossicazione, come gli si fosse stato innestato un frammento di fegato di pulcino morto per intossicazione.

XII. Il pulcino che ha vinta la infezione nella vita embrionale, non resta immune dalla reinfezione del colera di pollo nella vita adulta.

---

### **Reazione dell'embrione ai microbi non patogeni pel pollo adulto.**

Dopo aver sottoposto l'embrione di pollo all'azione dei microbi patogeni pel pollo adulto, io ho stimato sottoporlo ancora ai microbi non patogeni pel pollo adulto, allo scopo di notare la sua azione verso questi microbi, avendo esso qualità biologiche diverse da quelle dell'animale adulto: perchè potea darsi il caso, che esso reagisse diversamente da quest'ultimo, come difatti è avvenuto pel colera di pollo e per la tubercolosi aviaria.

I microbi da me adoperati per questo scopo sono però patogeni per altra classe di animali, ed hanno alcuni azione acuta, come il bacillo del barbone, del carbonchio e dello pneumo-bacillo, ed altri di azione cronica come il bacillo della tubercolosi dei mammiferi.

Il metodo da me seguito è stato quello stesso, per questi quattro microbi, che ho adoperato per gli altri due innanzi sperimentati, esponendo però i risultati in tanti capitoli separati.

### CAPITOLO III.

## Tubercolosi dei Mammiferi.

### PRIMA SERIE DI ESPERIMENTI.

#### *Azione dell'embrione sul bacillo della tubercolosi innestato alle uova a principio dell'incubazione.*

Ad una serie di uova s'innestò  $\frac{1}{10}$  di cc. di soluzione in brodo di bacilli tubercolari, soluzione leggermente lattiginosa e si posero ad incubare nella stufa.

La cavia innestata colla stessa dose morì di tubercolosi.

Come al solito con questa ricerca si volle sapere il destino del bacillo nell'albumina e nei tessuti dell'embrione, sia per mezzo dell'esame istologico, sia per mezzo delle colture, nonchè per mezzo dell'innesto alle cavia tanto coll'albumina, che cogli embrioni.

Osservazione I. — Dopo 48 ore in due uova l'embrione era vivente; il bacillo contenuto nell'albumina era più sottile di quello innestato, come risultò dall'esame comparativo fatto coi preparati della coltura eseguiti prima di fare la iniezione alle uova, dall'altra parte il bacillo nell'albumina si differenziava da quello delle colture per il tono diverso di colorazione, cioè aveva preso un rosso violetto invece di violetto cupo; e molti bacilli non erano bene colorati e nel loro protoplasma presentavano delle forme sferiche colorate intensamente.

Osservazione II. — Dopo quattro giorni si aprirono due uova con embrioni viventi; il bacillo contenuto nell'albumina non si presentava diversamente da quello osservato nel caso precedente, solamente si notava che le forme sferiche si distaccavano dal bacillo e si rendevano libere nell'albumina.

Osservazione III. — Dopo sei giorni in tre uova si trovò l'embrione vivente; i bacilli dell'albumina si coloravano di un rosso-pallido; quantunque colorati col violetto di genziana, presentavano i loro contorni irregolari e nel loro protoplasma contenevano le forme sferiche, ben colorate, e molte di esse erano libere nell'albumina; quando io dico ben colorate, s'intende che le forme sferiche avevano preso il color violetto (Fig. XIV).

L'albumina di un uovo venne innestata ad una cavia, la quale morì di tubercolosi dopo due mesi.

Osservazione IV. — Dopo otto giorni in quattro uova si trovò l'embrione vivente ed in tre morto, e veramente nelle prime 72 ore dell'incubazione, l'esame dell'albumina fece notare lo stato del bacillo, come nei casi precedenti; l'albumina di un embrione venne innestata ad una cavia, la quale dopo cinquanta giorni morì di tuber-

colosi; un embrione venne innestato ad una seconda cavia, la quale morì di marasma dopo due mesi, e nel punto dell'innesto si trovò un ascesso caseoso con la presenza di bacilli, però dopo un mese dall'innesto, ma all'epoca della morte della cavia la località dell'innesto era guarita, e gli esami degli organi per quanto accuratamente fatti non fecero rilevare bacilli e tubercoli.

Osservazione V. — Dopo dieci giorni si aprirono quattro uova con embrione vivente; il bacillo dell'albumina prendeva il color rosso, le forme sferiche erano colorate in violetto; l'albumina innestata ad una cavia la rese tubercolare e dopo un mese morì; l'embrione innestato ad un'altra cavia non produsse nessun effetto, tranne che una leggiera emaciazione dopo alcuni giorni dell'innesto, ma poi la cavia si mantenne sempre sana.

Osservazione VI. — Dopo dodici giorni in tre uova l'embrione era vivente; il bacillo contenuto nell'albumina era deformato, alcuni bacilli si univano fra loro e formavano una massa debolmente colorata, in mezzo alla quale si trovavano delle forme sferiche fortemente colorate (fig. XV) e molte delle forme sferiche erano libere nell'albumina fuori dello scheletro del bacillo, che era debolmente colorato, mentre dette forme sferiche erano fortemente colorate in violetto.

L'albumina di un uovo venne innestata ad una cavia, la quale dopo due mesi morì di tubercolosi; l'embrione innestato ad una cavia determinò il marasma di questo animale, il quale morì dopo un mese.

Osservazione VII. — Dopo quattordici giorni l'embrione era vivente in due uova; si fece l'innesto dell'albumina su siero coagulato, come pure del fegato e del contenuto dello stomaco, con risultato negativo.

L'esame istologico del fegato e del contenuto dello stomaco fece rilevare bacilli; nell'albumina il bacillo era fortemente deformato, alcuni bacilli si erano ammassati fra loro, poco colorati e con forme sferiche ben colorate in mezzo alla massa.

La cavia innestata coll'albumina morì di tubercolosi dopo due mesi, la cavia innestata cogli organi interni di un embrione morì di marasma.

Osservazione VIII. — Dopo sedici giorni in due uova l'embrione era vivente; il bacillo dell'albumina si presentò alterato nella sua forma, come nel caso precedente; l'esame del fegato e del contenuto dello stomaco non fece rilevare bacilli; l'albumina venne innestata ad una cavia, che morì tubercolotica; mentre gli organi interni dell'embrione innestati ad altra cavia ne determinarono il marasma.

Osservazione IX. — Dopo diciassette giorni in due uova vi erano embrioni viventi; l'albumina presentò il solito contenuto di bacilli deformati e forme sferiche libere; l'innesto dell'albumina, del contenuto dello stomaco e della milza restò sterile, fertile invece quello del fegato, riproducendo il solito aspetto delle colture della tubercolosi dei mammiferi.

Osservazione X. — Dopo diciotto giorni in due uova l'embrione era vivente; l'esame dell'albumina fece notare le solite alterazioni del bacillo; l'innesto dell'albumina su siero di sangue restò sterile, fertile invece quello del fegato e del contenuto dello stomaco; l'albumina innestata ad una cavia ne determinò la tubercolosi, una cavia fu innestata col fegato ed un'altra col contenuto dello stomaco e tutte e due morirono di tubercolosi.

Osservazione XI. — Dopo venti giorni in tre uova l'embrione era vivente; le alterazioni dei bacilli erano simili a quelle delle osservazioni precedenti; però le forme sferiche libere nell'albumina erano scomparse; l'innesto dell'albumina, del fegato e del contenuto dello stomaco su siero di sangue restò sterile; l'innesto dell'albumina ad una cavia determinò la tubercolosi e la morte dopo tre mesi; l'innesto del contenuto dello stomaco, del fegato e del contenuto della cloaca a tre cavia restò senza risultato in rispetto alla formazione di tubercolosi, ma gli animali morirono di intossicazione tubercolare lenta per marasma.

## SECONDA SERIE DI ESPERIMENTI.

### *Azione dell'embrione sul bacillo della tubercolosi innestata a metà dell'incubazione.*

Dalle ricerche della prima serie di esperimenti si ricava che se il bacillo nell'albumina circostante all'embrione è fortemente modificato nella sua forma, non è distrutto nel potere suo di uccidere la cavia per tubercolosi; dall'altra parte il bacillo od i suoi equivalenti (nelle forme sferiche), possono essere del tutto distrutte dai tessuti dell'embrione e per il veleno, che risulta dalla distruzione del bacillo, la cavia innestata cogli organi interni muore di marasma.

Ora dagli esperimenti fatti intorno all'azione dell'embrione di pollo sul bacillo della tubercolosi aviaria abbiamo appreso, che al nono giorno dell'incubazione avviene l'assorbimento del bacillo da parte dei vasi della vescica allantoide, e nelle ricerche finora fatte si è notato, che mentre l'albumina conservava sempre forme di bacilli capaci di dare la tubercolosi della cavia, dall'altra parte gli organi degli embrioni non conservavano queste forme; solamente a questa legge fece eccezione l'osservazione X, che determinò la tubercolosi della cavia coll'innesto degli organi dell'embrione e la coltura degli organi riuscì fertile; ma si è notato ancora un altro fatto, che verso la fine dell'incubazione ancora nell'albumina scomparivano le forme sferiche, tanto che la cavia non morì al solito dopo uno o due mesi di tubercolosi, ma dopo tre; tutti questi fatti ci autorizzano a pensare che l'azione dissolvente dell'embrione sul bacillo cominciata nell'albumina è stata completata nei suoi organi.

Dopo tutto si volle sapere, se realmente i tessuti dell'embrione avessero un grande potere digestivo, dissolvente sul bacillo della tubercolosi dei mammiferi, e propriamente sul bacillo penetrato colla sua regolare forma nel circolo sanguigno, prima che avesse subita l'azione dell'embrione nell'albumina circostante.

Siccome noi sappiamo che il bacillo innestato nell'albumina al decimo giorno dell'incubazione viene colla sua forma assorbito dai vasi della vescica allantoide, così si volle a quest'epoca di incubazione innestare una serie di uova con  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli.

Osservazione I. — Dopo dodici giorni in due uova l'embrione era vivente; un intero embrione emulsionato venne innestato ad una cavia, la quale si mantenne sana; l'albumina invece innestata ad un'altra cavia ne determinò la tubercolosi.



Osservazione II. — Dopo sedici giorni nelle uova vi erano embrioni viventi; l'albumina innestata ad una cavia ne determinò la tubercolosi; il fegato dell'embrione innestato ad un'altra cavia ne determinò il marasma.

Osservazione III. — Dopo diciotto giorni nelle uova vi erano embrioni viventi; l'albumina innestata ad una cavia ne determinò la tubercolosi; il fegato di un embrione innestato ad una cavia determinò la sola tubercolosi glandolare e marasma generale.

Osservazione IV. — A venti giorni dell'incubazione vi erano uova con embrioni viventi; l'innesto dell'albumina alla cavia ne determinò la tubercolosi; l'innesto del fegato dell'embrione alla cavia determinò la sola tubercolosi glandolare inguinale, con marasma generale e morte dopo un mese e mezzo.

### TERZA SERIE DI ESPERIMENTI.

#### *Decorso della tubercolosi nei pulcini nati da uova innestate a principio dell' incubazione.*

Dagli esperimenti fatti nella prima e seconda serie si può venire alla conclusione, che nei tessuti dell'embrione si distruggono i bacilli ed i loro equivalenti; ma può sorgere ancora il dubbio, che tanto l'animale di reazione, quanto gli innesti fatti dagli organi sui sostrati nutritivi, se non sempre svelarono bacilli, fu perchè le forme bacillari o gli equivalenti erano così scarsi nei tessuti embrionali, che i mezzi adoperati non li svelarono; e per meglio accertarci di questo fatto, furono fatti venire a schiusa una serie di pulcini, le cui uova furono innestate a principio dell'incubazione con  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli, colla speranza che il bacillo residuale, o meglio l'equivalente suo sotto forma di spora nei tessuti del pulcino, determinasse il tubercolo dopo la sua moltiplicazione.

Da quindici uova nacquerò quindici pulcini.

Osservazione I. — Dopo 48 ore dalla schiusa morirono tre pulcini; nei loro tessuti non si riscontrarono nè tubercoli, nè bacilli.

Osservazione II. — Dopo diciassette giorni morirono due pulcini emaciati; nei loro tessuti non si riscontrarono nè tubercoli, nè bacilli.

Osservazione III. — Dopo venti giorni morirono tre pulcini emaciati, ed ancora in essi non si riscontrarono nè tubercoli, nè bacilli.

Osservazione IV. — Dopo ventitre giorni morirono quattro pulcini; in due di questi si riscontrarono piccoli tubercoli nel fegato con scarsi bacilli.

Osservazione V. — Un pulcino perchè emaciato si uccise dopo un mese, una parte del fegato venne innestato ad una cavia, che si mantenne sana, e l'esame istologico del fegato non fece svelare bacilli e nè tubercoli.

### QUARTA SERIE DI ESPERIMENTI.

#### *Decorso della tubercolosi nei pulcini provenienti da uova innestate a metà dell' incubazione.*

Dagli esperimenti della serie precedente risultò; che l'embrione ha nella maggioranza dei casi mostrato il potere di distruggere il bacillo tubercolare, ma non ha vinto

la intossicazione tubercolare; ma siccome il bacillo tubercolare veniva profondamente modificato nell'albumina prima che penetrasse nei tessuti dell'embrione, così si volle vedere se il bacillo, che subisce meno l'azione dell'embrione, possa essere ancora distrutto dall'embrione, a qualunque periodo dell'incubazione esso penetri nei tessuti e sotto la forma regolare di bacillo.

A quindici uova s'iniettò  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli a metà dell'incubazione e nacquero tredici pulcini.

Osservazione I. — Dopo ventiquattro giorni morì un pulcino emaciato; nel fegato si costatarono nodulini piccoli con scarsi bacilli.

Osservazione II. — Dopo venticinque giorni morì un pulcino emaciato; una parte del fegato fu innestato ad una cavia, la quale dopo ventisette giorni morì emaciata e con la sola tubercolosi delle ghiandole linfatiche; l'innesto del fegato fatto su siero di sangue fu fertile, ma la coltura aveva tutti i caratteri della tubercolosi dei mammiferi, quantunque il bacillo fosse passato attraverso l'embrione ed il pulcino; e perciò nemmeno gli embrioni modificano i caratteri biologici del bacillo della tubercolosi dei mammiferi. L'esame istologico del fegato fece rilevare tubercoli con bacilli.

Osservazione IV. — Dopo ventisei giorni morì un pulcino emaciato; la coltura restò sterile, e l'esame istologico non svelò nè bacilli, nè tubercolosi nel fegato.

Osservazione V. — Dopo trentun giorni morirono tre pulcini emaciati, in tutti e tre si trovarono tubercoli con bacilli.

Osservazione VI. — Dopo trentaquattro giorni morirono due pulcini emaciati; in uno si riscontrarono bacilli abbondanti nei tubercoli del fegato, nell'altro invece scarsi.

Osservazione VII. — Dopo trentacinque giorni morì un pulcino emaciato senza tubercoli nel fegato.

Osservazione VIII. — Dopo trentotto giorni morì marantico un pulcino; nel fegato invece di tubercoli vi erano chiazze necrotiche senza bacilli.

Osservazione IX. — Dopo quaranta giorni morì un pulcino emaciato senza tubercoli e con punti necrotici del fegato.

Osservazione X. — Dopo un anno il tredicesimo pulcino ben nutrito si uccise; l'esame istologico, le colture del fegato e della milza, gli innesti degli organi alle cavia restarono senza risultati.

#### QUINTA SERIE DI ESPERIMENTI.

##### *Può l'embrione di pollo attenuare il bacillo della tubercolosi dei mammiferi?*

L'aver trovato il tubercolo nei tessuti dei pulcini venuti a schiusa ha il significato, che l'embrione di pollo non sempre abbia il potere di distruggere il bacillo tubercolare nei suoi tessuti prima di venire a schiusa; la distruzione dei bacilli nei tessuti embrionali è assodato da una serie di esperimenti; però vi sono alcuni embrioni, che non hanno questo potere dissolvente del bacillo tubercolare in massimo grado e perciò i bacilli residuali nei tessuti degli embrioni, quando questi sono divenuti pulcini, cessata l'azione embrionale, generano il tubercolo, il quale ha fasi regressive e non progressive, cosa che avviene ancora nel pollo adulto.

Tutto ciò dimostra, che l'embrione ha un mezzo diverso dell'animale adulto per la distruzione del bacillo della tubercolosi dei mammiferi: per l'embrione sono i succhi embrionali ed i fagociti, ma i primi a preferenza dei secondi: pei pulcini il potere fagocitario degli elementi cellulari è il predominante; il tubercolo sta a rappresentare un mezzo di distruzione dei bacilli tubercolari dei mammiferi in questo altro periodo della vita del pollo, e se ciò non fosse, la tubercolosi di genesi embrionale fatta dal bacillo della tubercolosi dei mammiferi nei pulcini nati da uova infettate dovrebbe essere progressiva, mentre che questa forma di tubercolosi è regressiva, come nel pollo adulto.

Nè questo fatto avviene nel solo pollo contro il bacillo della tubercolosi dei mammiferi, ma ancora in altri animali refrattarii, qual'è la pecora; infatti, se questo animale viene innestato nella giugulare con bacilli tubercolari dell'uomo si forma il tubercolo, che guarisce in tutti gli organi, e chi ammazzasse un pollo od una pecora prima che il tubercolo dei loro tessuti non abbia subita la fase cicatriziale, potrebbe cadere nell'errore di credere, che il pollo e la pecora sieno animali suscettibili della tubercolosi dei mammiferi (uomo).

Ma tanto la pecora che il pollo adulto, che hanno vinta la infezione tubercolare, non si salvano dalla intossicazione tubercolare; questi animali restano anemici, come marantici restano i pulcini che hanno vinta la infezione tubercolare embrionale prodotta dal bacillo della tubercolosi dei mammiferi.

Questo fatto sta a dimostrare, che gli animali refrattarii non vincono sempre la intossicazione tubercolare e ciò prova che il meccanismo dell'immunità naturale non consiste negli animali refrattarii nel contenere negli umori loro le antitossine, perchè questi animali come quelli ad arte resi immuni, spesso sono i più sensibili alle tossine; però in altri casi succede l'inverso, cioè che l'immunità coincide ancora con la presenza delle antitossine negli umori; il processo dell'immunità è molto complesso e varia a secondo gli animali; la legge generale è unica, ma i contingenti variano (<sup>1</sup>).

Assodato questo fatto di biologia generale, tanto nei polli adulti che negli embrioni, che la loro refrattarietà non coincide verso il bacillo tubercolare dei mammiferi con il potere antitossico dei loro umori verso le tossine rispettive di detto bacillo e che il tubercolo è un mezzo con cui gli animali refrattari si sbarazzano dei bacilli tubercolari nella vita adulta, e non del veleno tubercolare, mentre che nella vita embrionale bastano a preferenza i poteri umorali e fagocitarii degli elementi cellulari liberi e fissi dell'embrione per distruggere il bacillo tubercolare. Dopo tutti questi fatti e considerazioni era il caso di sapere, se un animale refrattario possa far subire al bacillo tubercolare una perdita dei suoi poteri patogenetici, cioè attenuarlo, ed in questo caso l'animale refrattario sarebbe l'embrione.

Nelle osservazioni da me fatte si sono notati due fatti: da un lato la coltura

(<sup>1</sup>) Chi oggi vuole combattere la dottrina di Koch sull'immunità dei bovini contro la tubercolosi umana, coll'addurre l'argomento che perchè la vacca e la pecora sono suscettibili al veleno della tubercolosi dell'uomo, si deve ammettere, che le due forme di tubercolosi dei mammiferi etiologicamente sieno le stesse: costui deve ricordarsi, che l'immunità contro il bacillo non sempre è immunità contro il rispettivo veleno. Se Koch abbia torto o ragione lo dirà l'avvenire, usandosi la stessa via battuta da lui, la ricerca sperimentale e l'osservazione clinica. Le critiche a parole sono come il combattere contro i mulini a vento.

ricavata dagli organi degli embrioni aveva i comuni caratteri di quella della tubercolosi dei mammiferi, dall'altro lato le cavia innestate cogli organi degli embrioni morirono con tubercolosi locale e non generale, e perciò morirono per intossicazione; tal quale abbiamo visto, che avveniva dei conigli, che furono innestati colle colture del microbio del colera di pollo attenuato dall'embrione, i quali conigli nel punto dell'innesto presentavano bacilli, ma essi poi orivano di intossicazione generale; simile fatto avviene ancora per le cavia, qualora siano innestate con la tubercolosi di pollo, cioè muoiono di intossicazione e con lesioni tubercolari localizzata nelle glandole linfatichè, ma le altre volte solamente con ascesso.

Tutti questi fatto potrebbero far sorgere nella mente del ricercatore la idea, che se l'embrione non trasforma il bacillo della tubercolosi dei mammiferi in quella dei polli, ne attenua la virulenza.

Che l'embrione non trasformi la tubercolosi dei mammiferi in quella di pollo è un fatto assodato pei caratteri delle colture ricavate dai loro tessuti, ma d'altra parte la tubercolosi di pollo in questo animale è progressiva e non si arresta al solo fegato, anche quando il bacillo è passato attraverso l'embrione; la tubercolosi dei mammiferi invece resta localizzata nel solo fegato del pulcino nato da uova infettate; e da ciò non può pensarsi che l'embrione possa attenuare la tubercolosi dei mammiferi per gli effetti ottenuti sulla cavia, pur non pertanto la cosa va seriamente discussa.

Innanzi tutto bisogna stabilire, che il pollo adulto è incapace di attenuare il bacillo della tubercolosi dei mammiferi, perchè se noi mettiamo nella cavità peritoneale di un pollo frammenti di tubercolosi dei mammiferi e dopo mesi li scaviamo dalla cavità addominale e li trapiantiamo alle cavia, queste muoiono di tubercolosi generale.

Ma per l'embrione la cosa può essere diversa, tanto più che abbiamo visto che questo animale è capace di attenuare il microbio del colera di pollo.

Per risolvere questa intricata quistione, ad una serie di uova fu innestato a metà dell'incubazione  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli; dalle uova nacquero cinque pulcini, e si uccisero a diversa epoca della loro vita.

Osservazione I. — Si uccise il primo pulcino dopo 24 ore dalla schiusa; l'innesto del fegato su siero di sangue restò sterile; una cavia fu innestata col restante fegato, la quale morì dopo un mese di tubercolosi generale; nel frammento del fegato conservato per l'esame istologico non si riscontrarono bacilli, ma forme sferiche.

Osservazione II. — Si ammazzò il secondo pulcino dopo otto giorni; le colture del fegato restarono sterili; la cavia innestata col fegato morì dopo sedici giorni di profondo marasma; l'esame istologico del fegato fece rilevare chiazze necrotiche e di tratto in tratto degli accumuli di elementi linfoidi, in mezzo ai quali si trovarono cellule epitelioidi in fase cariocinetica alcune, ma senza bacilli,

Osservazione III. — Dopo diciotto giorni si ammazzò un pulcino; il fegato innestato ad una cavia ne determinò la morte per tubercolosi delle glandole linfatichè, della milza e del fegato.

Le colture del fegato diedero colonie coi caratteri della tubercolosi dei mammiferi; l'esame istologico del fegato fece riscontrare tubercoli fatti da cellule epitelioidi, scarse cellule giganti, elementi linfoidi scarsi, senza sostanza caseosa, e con bacilli piccolissimi in qualche tubercolo.

Osservazione IV. — Si uccise un pulcino dopo ventisei giorni; le colture del fegato restarono sterili, la cavia innestata col fegato morì di tubercolosi generale; all'esame istologico il fegato fece notare tubercoli alquanto sviluppati, fatti a preferenza di elementi linfoidi e senza cellule giganti, i tubercoli avevano una tendenza alla forma fibrosa e contenevano scarsi bacilli.

Osservazione V. — Dopo quarantasette giorni si uccise l'ultimo pulcino; le colture del fegato restarono sterili, l'innesto del fegato alla cavia produsse nella stessa un profondo marasma, di cui morì dopo tre mesi; l'esame istologico del fegato fece notare tubercoli in fase fibrosa e senza bacilli.

Osservazione VI. — La coltura ottenuta dalla terza osservazione fu innestata a tre cavia, le quali morirono con la classica tubercolosi generale e con tutte le qualità di quella dei mammiferi.

#### SESTA SERIE DI ESPERIMENTI.

*Il marasma dei pulcini nati da uova infettate deve al prodotto tossico del bacillo tubercolare?*

Le serie di ricerche precedenti non solo ha fatto constatare l'epoca dello sviluppo del tubercolo, che comincia nel fegato del pulcino (proveniente da uova infettate con tubercolosi dei mammiferi) verso l'ottavo giorno della schiusa, mentre che il tubercolo nel pulcino (proveniente da uova infettate con tubercolosi aviaria) comincia in media dopo ventiquattro giorni, quando la dose dei bacilli innestati alle uova è uguale nei due casi; e mentre il tubercolo, che si forma nei tessuti dei pulcini nati da uova infettate con tubercolosi di pollo, al cinquantesimo giorno dalla schiusa è nel massimo sviluppo, il tubercolo invece generatosi nel tessuto del pulcino proveniente da uovo infettato con la tubercolosi dei mammiferi, a questa epoca ha già subita la fase fibrosa e sono stati distrutti i rispettivi bacilli.

Questi studi comparativi ci dimostrano, che realmente il pulcino ha bisogno per distruggere i bacilli della tubercolosi dei mammiferi del mezzo della formazione del tubercolo, che subisce poi la fase regressiva, e mentre avviene questo beneficio per l'integrità anatomica degli organi, l'organismo generale viene intossicato dai prodotti tossici risultanti dal disfacimento dei bacilli: prodotti tossici, che si svelano ancora nel caso che gli organi dell'embrione o del pulcino vengano innestati alla cavia, la quale muore di marasma.

Quando poi l'embrione ed il pulcino non han distrutti tutti i bacilli nei loro tessuti, ma ne han distrutti una parte, se gli organi dell'embrione o del pulcino vengono innestati ad una cavia, questa muore di marasma e di tubercolosi localizzata, perchè la cavia nello stesso tempo viene innestata con bacilli e tossina tubercolare contenuti nei tessuti innestati, e la cavia muore di intossicazione, prima che il bacillo abbia il tempo di invadere il restante organismo della cavia; e perciò questo fatto anzichè stare a significare un'attenuazione del bacillo della tubercolosi dei mammiferi da parte dell'embrione di pollo, sta a significare una contemporanea intossicazione ed infezione delle cavia innestate cogli organi degli embrioni contenenti bacilli della tubercolosi dei mammiferi.

L'aver trovato il marasma nei neonati e le chiazze necrotiche nel fegato degli stessi è un altro argomento, che fa pensare che questi fatti anatomici si debbono al veleno tubercolare accumulato e fissato negli elementi cellulari dell'embrione e dei rispettivi pulcini venuti a schiusa.

Ma noi siamo innanzi ad un essere refrattario alla tubercolosi, e ci si potrebbe obiettare, che ancora il veleno come il bacillo può essere digerito dall'embrione e dal pulcino, e che quindi bisogna trovare in altri elementi la causa del marasma dei pulcini e degli embrioni.

Sia per rispondere all'obiezione, sia per dimostrare che la legge dell'immunità naturale non sempre è accompagnata da sostanze antitossiche negli umori degli animali refrattarii, io ho voluto fare ancora un'altra serie di ricerche per dimostrare che ancora negli embrioni non vi sono sostanze antitossiche nei loro umori, ma solamente quelle sostanze capaci di distruggere il bacillo, cioè le così dette sostanze intermedie degli umori o *flocitasi*, e quelle fisse negli elementi fagocitarii, le così dette *citasi*.

Ho sterilizzato una coltura di tubercolosi dei mammiferi, l'ho sciolta da formare nel brodo la solita soluzione lattiginosa e di questa soluzione ho iniettato  $\frac{1}{10}$  di cc. per uovo e le ho messe ad incubare.

Nacquero dieci pulcini, piccoli, emaciati.

Osservazione I. — Due pulcini morirono appena nati, il fegato di uno di questi venne innestato ad una cavia, la quale morì di marasma dopo due mesi.

Osservazione II. — Morì un pulcino dopo un mese fortemente emaciato, e col l'esame istologico nel fegato si trovarono chiazze necrotiche.

Osservazioni III, IV e V. — Due pulcini morirono dopo trentacinque, ed il terzo dopo trentasei giorni, emaciati, ed all'esame istologico del fegato si trovarono delle chiazze necrotiche.

Osservazioni VI, VII ed VIII. — Dopo quarantadue giorni morirono tre pulcini fortemente emaciati e con iperemia fino alla fase emorragica, trombosi e chiazze necrotiche nel fegato.

Tutti questi fatti ci autorizzano a pensare, che il bacillo tubercolare nei tessuti dell'embrione ed in quelli dei pulcini, disfacendosi produce il veleno che determina l'ipotrofia e la necrosi degli elementi cellulari.

Che questo veleno sia capace di determinare i fatti accennati nei pulcini nessuno può più dubitarne; ma però può sorgere un dubbio sul marasma della cavia generatosi dopo l'innesto di tessuti di pulcini e di embrioni, o non potrebbe essere il marasma delle cavia dovuto agli stessi elementi cellulari dell'embrione ricchi di nucleina?

## SETTIMA SERIE DI ESPERIMENTI.

### *Azione dei tessuti embrionali sulle cavia.*

A togliere il dubbio, che gli elementi epatici degli embrioni assorbiti dalla cavia avessero determinato nella stessa il marasma, io volli innestare allo stesso animale embrioni provenienti da uova sane.

Osservazione I. — Una cavia fu innestata con embrione intero di otto giorni e dopo due mesi la cavia era di aspetto sano e ben nutrita.

Osservazione II. — Una cavia venne innestata cogli organi interni di un embrione di dodici giorni; la cavia dopo quattro mesi si uccise e non presentò lesioni.

Osservazione III. — Una cavia venne innestata cogli organi addominali di embrione di sedici giorni, e dopo tre mesi fu uccisa e si mostrò sana in tutti gli organi e ben nutrita.

### CONCLUSIONI.

Non ho bisogno di fare discussione dei fatti esposti; solamente si possono riassumere nelle seguenti conclusioni.

I. L'embrione di pollo fa subire al bacillo della tubercolosi dei mammiferi dei cambiamenti di forma nell'albumina, che lo circonda.

II. L'embrione ha il potere di distruggere nei suoi tessuti e nella stessa albumina le forme durature del bacillo della tubercolosi dei mammiferi, potere molto elevato nei tessuti suoi e meno nell'albumina, quantunque in questo mezzo nutritivo eserciti la stessa azione che nei suoi tessuti.

III. Se l'embrione non giunge a distruggere il bacillo tubercolare nei suoi tessuti, il pulcino lo distrugge per mezzo del potere dei suoi fagociti fissi e mobili, formandosi il tubercolo intorno ai bacilli, e gli elementi della tubercolosi, assorbiti come elementi estranei all'organismo, generano marasma.

IV. L'embrione non attenua il bacillo della tubercolosi dei mammiferi, nè lo trasforma nella varietà di bacillo della tubercolosi degli uccelli.

V. Colla distruzione del bacillo da parte dell'embrione si pone in libertà il veleno tubercolare contenuto nel bacillo.

VI. Il veleno tubercolare è la causa del marasma, della stasi, della necrosi, dell'emorragia e della trombosi<sup>(1)</sup>, che si riscontrano negli organi dei pulcini, non che del marasma delle caviae innestate cogli organi embrionali.

VII. I tessuti normali di embrioni non hanno azione marantica sulle caviae.

VIII. La distruzione del bacillo tubercolare negli animali refrattari avviene per mezzo dei poteri fagocitarii degli elementi cellulari, ma accumulati sotto forma di tubercolo (pecora, pollo, ecc.) e perciò non costituisce un fatto speciale del pulcino.

IX. L'embrione di pollo distrugge tanto il bacillo della tubercolosi aviaria, che quello dei mammiferi e del colera di pollo cogli stessi suoi poteri dissolventi e digestivi.

X. La immunità naturale contro il bacillo della tubercolosi dei mammiferi è conservata nell'embrione, nel pulcino e nel pollo adulto.

XI. La immunità naturale contro il bacillo della tubercolosi dei mammiferi non rende immune nello stesso tempo il pollo adulto, il pulcino e l'embrione dal veleno di questo speciale bacillo.

XII. La immunità contro un microbio da parte di un animale non costituisce la immunità contro la rispettiva tossina del microbio, e questa legge si mantiene dalla vita embrionale ed adulta del pollo.

(<sup>1</sup>) Fatto da me rilevato fino dal 1890-1895 e pubblicato.

## CAPITOLO IV.

### Carbonchio.

Il pollo adulto è refrattario al bacillo del carbonchio ematico, salvo quando i suoi poteri fisiologici sono abbassati, come fece il Pasteur col suo classico ed elementare esperimento, raffreddando le zampe ai polli.

Siccome abbiamo notato che l'albumina modificata dall'embrione vivente diveniva un terreno propizio per lo sviluppo del bacillo del carbonchio, così si volle studiare se l'embrione avesse ancora il potere di impedire lo sviluppo dello stesso bacillo e distruggerlo, qualora venisse il bacillo seminato nell'albumina delle uova in incubazione, e nel caso che fosse penetrato nei tessuti embrionali con la rispettiva spora, cosa avveniva dell'embrione, e se dal disfacimento del bacillo del carbonchio si generasse una tossina, la quale fosse deleteria per l'embrione, e così affermare la legge, che l'immunità contro il bacillo non costituisce la immunità sempre contro la rispettiva tossina.

#### PRIMA SERIE DI ESPERIMENTI.

##### *Azione dell'embrione di pollo sul bacillo del carbonchio non sporigeno.*

Ad una serie di uova venne innestato  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura in brodo di carbonchio tenuta per 24 ore a 37°.

La cavia innestata con questa dose morì dopo 40 ore; l'esame istologico della coltura non fece riscontrare spore nei bacilli.

Osservazione I. — Dopo 24 ore si aprirono due uova; embrione in via di sviluppo: i bacilli nell'albumina avevano la loro regolare forma.

Osservazione II. — Dopo 48 ore in due uova l'embrione era vivente, e non si riscontrarono bacilli nell'albumina.

Osservazione III. — Dopo 72 ore in due uova l'embrione era vivente; i bacilli erano scarsi nell'albumina, e mancanti nell'aia vascolosa.

Osservazione IV. — Dopo quattro giorni in due uova vi erano embrioni viventi; assenza di bacilli visibili al microscopio sia nell'albumina, che nell'aia vascolosa.

Osservazione V. — Dopo cinque giorni in due uova l'embrione si trovò vivente; lo stesso risultato dell'osservazione precedente.

Osservazione VI. — Dopo sette giorni in due uova l'embrione era vivente e si riscontrò qualche scarso bacillo nell'albumina.

Osservazione VII. — Dopo otto giorni in due uova l'embrione era vivente; assenza di bacilli nell'albumina.



Osservazione VIII. — Dopo nove giorni in due uova l'embrione era vivente; lo stesso risultato dell'osservazione precedente.

Osservazione IX. — Dopo dieci giorni in due uova l'embrione era vivente; assenza di bacilli nell'albumina; gli innesti fatti dell'albumina, del fegato e del contenuto dello stomaco dell'embrione restarono sterili in gelatina. L'innesto dell'embrione ad una cavia restò infruttuoso.

Osservazione X. — Dopo undici giorni in due uova l'embrione era vivente; assenza di bacilli nell'albumina; gli innesti dell'albumina e degli organi dell'embrione in gelatina restarono sterili.

Osservazione XI. — Dopo dodici giorni in due uova l'embrione era vivente; assenza di bacilli nell'albumina; l'innesto dell'albumina e degli organi degli embrioni in gelatina restarono sterili, come pure l'innesto dell'embrione alla cavia restò infruttuoso.

Osservazione XII. — Dopo tredici giorni in tre uova embrioni viventi; assenza di bacilli nell'albumina; l'innesto dell'albumina e degli organi dell'embrione restò sterile in gelatina.

Osservazione XIII. — Dopo quattordici giorni in due uova l'embrione era vivente; assenza di bacilli nell'albumina; l'innesto dell'albumina e degli organi degli embrioni in gelatina restò sterile.

Osservazione XIV. — Dopo quindici giorni in due uova l'embrione era vivente; assenza di bacilli nell'albumina; l'innesto dell'albumina e degli organi degli embrioni in gelatina restò sterile; una cavia innestata con embrione intero emulsionato restò vivente e sana.

Osservazione XV. — Dopo diciassette giorni in due uova si trovò l'embrione vivente; assenza di bacilli nell'albumina; l'innesto dell'albumina e degli organi dell'embrione in gelatina restò sterile.

Osservazione XVI. — Dopo diciotto giorni in due uova l'embrione era vivente; l'innesto dell'albumina e degli organi dell'embrione in gelatina restò sterile; una cavia venne innestata con l'albumina ed un'altra con gli organi dell'embrione; entrambe sopravvissero e sempre sane.

Osservazione XVII. — Dopo venti giorni in due uova embrioni viventi; l'innesto del fegato in gelatina restò sterile.

#### APPENDICE.

In questa stessa serie di ricerche si trovarono embrioni morti e si ebbero i seguenti risultati.

Osservazione I. — Embrione morto al sesto giorno dell'incubazione, ma l'uovo aperto all'ottavo; grande quantità di bacilli nell'albumina.

Osservazione II. — Embrione morto al quinto giorno; uovo aperto al decimo giorno dell'incubazione; nell'albumina e nel torlo si trovarono molti bacilli.

Osservazione III. — Embrione morto al quindicesimo giorno, ma l'uovo fu aperto al diciottesimo giorno dell'incubazione; grande quantità di bacilli nell'albumina.

Osservazione IV. — Embrione morto al diciassettesimo giorno, ed aperto al di-

ciottesimo; grande quantità di bacilli nell'albumina; l'innesto degli organi dell'embrione nella gelatina restò sterile.

Osservazione V. — Da due uova al ventesimo giorno nacquero due pulcini e subito morirono; il loro fegato venne innestato a cavia, le quali sopravvissero, come pure restò sterile l'innesto del fegato in gelatina.

## SECONDA SERIE DI ESPERIMENTI.

### *La vescica allantoide non assorbe il bacillo del carbonchio innestato nell'albumina.*

Il bacillo del carbonchio innestato a principio dell'incubazione non solo non si era moltiplicato nell'albumina, ma era stato distrutto dall'embrione, quantunque nell'albumina modificata dall'embrione vi fossero le condizioni propizie pel suo sviluppo, e solamente si era notato che quando gli embrioni erano morti, nell'albumina si trovarono abbondanti bacilli.

Ma nello stesso tempo si era notato un altro fatto, che gli embrioni morti dopo il quindicesimo giorno non contenevano bacilli nei loro tessuti, quantunque esistessero nell'albumina.

Questo fatto fa supporre che il bacillo del carbonchio sia stato distrutto in massima parte dall'embrione, prima che venissero le condizioni dell'assorbimento da parte della vescica allantoide, e che quei pochi bacilli sfuggiti all'azione dell'embrione nell'albumina non erano ricapitati nei tessuti embrionali per la loro scarsezza, e perciò questi bacilli, dopo morto l'embrione, nell'albumina si erano moltiplicati, e non nei tessuti dell'embrione.

Ma questo fatto può condurre ancora ad un'altra serie di idee, cioè che la vescica allantoide non è capace di assorbire il bacillo del carbonchio, perchè lo stesso è troppo grosso, ma che è capace invece di assorbire il bacillo della tubercolosi e del colera di pollo, perchè sono molto piccoli.

E questo fatto ultimo starebbe a dimostrare, che i vasi della vescica allantoide debbano avere degli stomi piccolissimi o meglio la contrattilità degli endotelii non deve essere molto grande nei capillari degli embrioni, perchè gli stomi appunto non sono preformati, ma risultano dalla contrazione degli endotelii, i quali formano degli spazii fra loro, che noi chiamiamo stomi; e la cosa deve essere così e non altrimenti, perchè se il passaggio del bacillo della tubercolosi nei vasi della vescica allantoide avvenisse per alterazioni delle pareti vasali, non potrebbe spiegarsi come quest'alterazione avvenga così presto, cioè dopo tre ore del contatto del bacillo, e se ciò si realizzasse dovrebbe facilitarsi il passaggio a tutti i bacilli e fra questi quello del carbonchio, ciò che appunto non avviene: perciò io ritengo che il bacillo del carbonchio non passa per gli stomi dei capillari, perchè esso è più grosso, ma passa invece la sua spora, perchè è più piccola, come il bacillo tubercolare e quello del colera di pollo.

Tutto ciò è un ragionamento: veniamo alla prova; se veramente il bacillo del carbonchio asporigeno non passa attraverso la vescica allantoide, ma passa invece la spora.

Ad una serie di uova di dodici giorni d'incubazione s'iniettò per ciascun uovo  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura in brodo di bacilli di carbonchio tenuta per 24 ore a 37°; l'esame istologico della coltura non fece rilevare spore; la cavia innestata con la stessa dose morì di carbonchio dopo 42 ore.

Osservazione I. — A quattordici giorni si aprirono due uova con embrioni viventi; nell'albumina scarsi bacilli; l'innesto della stessa in gelatina diede colonie di carbonchio; l'innesto degli organi degli embrioni restò sterile.

Osservazione II. — A diciassette giorni dell'incubazione in due uova l'embrione era vivente; nell'albumina non fu possibile riscontrare bacilli; l'innesto della stessa in gelatina restò sterile; l'innesto dell'albumina ad una cavia non ne determinò la morte; l'innesto del fegato e del contenuto dello stomaco e del sangue del cuore dell'embrione restò sterile.

#### APPENDICE.

In questa serie di esperienze si trovarono embrioni morti al tredicesimo, diciassettesimo e ventesimo giorno dell'incubazione; nelle rispettive albumine si trovarono abbondanti bacilli, e dai tessuti degli embrioni non fu possibile ottenere colture, nè l'esame istologico fece rilevare bacilli negli stessi.

#### TERZA SERIE DI ESPERIMENTI.

##### *La spora del bacillo del carbonchio passa attraverso i vasi della vescica allantoide ?*

Dagli esperimenti antecedenti si viene alla conclusione, che l'embrione non assorbe il bacillo del carbonchio attraverso i suoi vasi, ma l'embrione muore per altre cause, cioè per la intossicazione carbonchiosa, e non per l'infezione carbonchiosa; ma d'altra parte finchè esso vive non permette al bacillo, che trovasi nell'albumina, di moltiplicarsi, anzi viene dai poteri embrionali distrutto nella stessa albumina.

Se il bacillo del carbonchio asporigeno non passa attraverso i vasi della vescica allantoide, allora si scelse una coltura di carbonchio invecchiata, fatta di sole spore, per costatare se realmente la spora passa attraverso i vasi della vescica allantoide; questa coltura fu sciolta in brodo, che prese l'aspetto lattiginoso e si innestò  $\frac{1}{10}$  di cc. per uovo. La cavia innestata con l'eguale dose di spore, morì dopo 36 ore di carbonchio.

Osservazione I. — Dopo 24 ore, embrione in via di sviluppo; nell'albumina non vi erano bacilli; l'embrione venne fissato in alcool e si fecero preparati istologici e non si riscontrano nè bacilli, nè spore.

Osservazione II. — Dopo 72 ore, embrione vivente; assenza di bacilli nell'albumina, la quale innestata su gelatina diede colonie di carbonchio; l'aia vascolare dell'embrione non fece notare nè spore, nè bacilli.

Osservazione III. — Dopo quattro giorni in due uova erano gli embrioni viventi. nell'albumina non vi erano bacilli; la coltura della stessa fece sviluppare il bacillo del carbonchio.

Osservazione IV. — Dopo cinque giorni in due uova l'embrione era vivente, nell'albumina non vi erano bacilli, la coltura della stessa diede colonie di carbonchio.

Osservazione V. — Dopo sei giorni in due uova l'embrione era vivente, nell'albumina assenza di bacilli, coltura fertile della stessa.

Osservazione VI. — Dopo sette giorni in tre uova embrioni viventi, assenza di bacilli nell'albumina, fertile la coltura della stessa.

Osservazione VII. — Dopo otto giorni l'embrione era vivente in due uova, assenza di bacilli nell'albumina, coltura della stessa fertile.

Osservazione VIII. — Dopo nove giorni in tre uova l'embrione era vivente, assenza di bacilli nell'albumina, la coltura della stessa fu fertile.

Osservazione IX. — Dopo dieci giorni l'embrione era vivente in due uova, assenza di bacilli nell'albumina, coltura della stessa fertile in colonie di carbonchio.

Osservazione X. — Dopo undici giorni l'embrione era vivente in tre uova, assenza di bacilli nell'albumina, la coltura della stessa fu fertile.

Osservazione XI. — Dopo dodici giorni in tre uova l'embrione era vivente, assenza di bacilli nell'albumina, coltura della stessa fertile.

Osservazione XII. — Dopo tredici giorni embrione vivente in tre uova, assenza di bacilli nell'albumina, la coltura della stessa riuscì fertile, il sangue del cuore non conteneva bacilli, ma l'innesto in gelatina del sangue diede colonie di carbonchio, ciò che dimostrò che la spora era penetrata nei vasi sanguigni.

Osservazione XIII. — Dopo quindici giorni in tre uova l'embrione era vivente, assenza di bacilli nell'albumina, ma la coltura della stessa fu fertile.

Osservazione XIV. — Dopo sedici giorni l'embrione era vivente in tre uova, assenza di bacilli nell'albumina, l'innesto del fegato e del contenuto dello stomaco in gelatina diede sviluppo di colonie di carbonchio; tanto il fegato, che il contenuto dello stomaco furono innestati rispettivamente a due cavia, e tutte e due morirono di carbonchio.

Osservazione XV. — Dopo diciassette giorni l'embrione era vivente in tre uova, assenza di bacilli nell'albumina, coltura della stessa fertile.

Osservazione XVI. — Dopo diciotto giorni in tre uova l'embrione era vivente, assenza di bacilli nell'albumina, l'innesto della stessa fu fertile; l'innesto del fegato ad una cavia restò senza risultati, come ancora l'innesto dello stesso organo in gelatina.

Osservazione XVII. — Dopo diciannove giorni l'embrione era vivente in quattro uova, assenza di bacilli nell'albumina, la coltura riuscì fertile, l'esame microscopico del sangue non fece riscontrare bacilli, coltivato in gelatina diede colonie di carbonchio.

Osservazione XVIII. — Dopo venti giorni in tre uova l'embrione era vivente, assenza di bacilli nell'albumina, la coltura riuscì fertile; il sangue dell'embrione non svelò bacilli all'esame microscopico, la sua coltura riuscì fertile, l'albumina innestata ad una cavia determinò la morte della stessa, come avvenne ancora per altra cavia innestata col fegato dell'embrione.

Osservazione XIX. — Dopo ventun giorni nacque un pulcino che venne ucciso, e l'innesto del suo fegato in gelatina restò sterile.

APPENDICE.

In questa serie di esperimenti si trovarono embrioni morti al 6°, 7°, 8°, 9°, 10°, 11°, 12°, 13°, 15° e 16° giorno dell'incubazione; in tutte le uova fu riscontrata nell'albumina una grande quantità di bacilli; nei tessuti degli embrioni morti prima del nono giorno non si riscontrarono bacilli nei vasi della vescica allantoide; ma nei tessuti degli embrioni morti dal decimo giorno in poi dell'incubazione si riscontrarono bacilli svelabili coll'esame microscopico e colle colture; nei vasi della vescica allantoide si trovò una vera trombosi di bacilli (fig. XXIV).

QUARTA SERIE DI ESPERIMENTI.

*Azione dell'embrione sulle spore di carbonchio circolanti nel suo sangue.*

Dagli esperimenti delle serie precedenti si viene alla conclusione, che l'embrione non permette lo sviluppo in bacilli dalle spore del carbonchio nè nell'albumina, nè nei suoi tessuti, ma le spore possono restare annidate nei tessuti dell'embrione fino alla sua schiusa, le quali spore sono ancora vive, perchè innestate su sostrati nutritivi ed agli animali danno sviluppo ai bacilli virulenti.

Ma dall'esperimento si ricavava ancora il fatto, che queste spore lentamente erano assorbite dalla vescica allantoide ed avevano perciò le prime entrate subita per dieci giorni l'azione indiretta dei tessuti dell'embrione nell'albumina, più per oltre altri dieci giorni quella diretta dello stesso. La spora contenuta nell'albumina è stata trovata capace di dare bacilli virulenti anche dopo venti giorni di dimora in questo sostrato nutritivo per la cavia; ma questo è un animale troppo suscettibile al carbonchio, e non può essere di misura della possibilità, che l'embrione oltre ad opporre una grande resistenza alla spora, ne modificasse ancora la sua attività, e che perciò il bacillo, che dava la morte della cavia, poteva essere un bacillo poco virulento per l'embrione, ma virulento per la cavia, che è fortemente suscettibile al carbonchio.

Per uscire da questi dubbi si volle iniettare nell'albumina la solita soluzione di spore,  $\frac{1}{10}$  di cc. per uovo, però in periodi avanzati dell'incubazione, quando rapidamente penetrano le spore nel circolo sanguigno dell'embrione, per cui queste spore non avevano il tempo di essere modificate nella loro virulenza nell'albumina circostante, ma giungevano vergini, come suol dirsi, nei tessuti embrionali; ed allora noi potevamo misurare realmente la resistenza dell'embrione contro le spore virulenti del carbonchio.

CATEGORIA I.

Furono innestate delle uova a dodici giorni dell'incubazione.

Osservazione I. — Dopo quattro giorni in due uova si trovò l'embrione vivente; nell'albumina e nel sangue dell'embrione non si riscontrarono bacilli; l'innesto del sangue e dell'albumina in gelatina fu fertile in colonie di carbonchio.

Osservazione II. — Dopo sei giorni in due uova l'embrione era vivente; nel sangue e nell'albumina non vi erano bacilli; la coltura del sangue, dell'albumina e del fegato diede sviluppo a bacilli del carbonchio; l'innesto del fegato ad una cavia determinò la morte per carbonchio.

Osservazione III. — A venti giorni di incubazione e propriamente dopo otto giorni dall'innesto si trovarono due embrioni viventi; nell'albumina e nel sangue non si riscontrarono bacilli; l'innesto del sangue, dell'albumina e del fegato fece notare sviluppo di carbonchio; il fegato innestato ad una cavia determinò la morte della stessa per carbonchio.

#### APPENDICE.

In questa serie di esperimenti si trovarono embrioni morti al 14° giorno, e nei loro tessuti si trovarono una quantità di bacilli, ciò che dimostra che fin dopo poche ore dall'innesto le spore erano penetrate nei tessuti dell'embrione.

Prima dell'innesto delle spore si trovarono embrioni morti al 3°, 4°, 7° e 10° giorno dell'incubazione e perciò la morte dell'embrione non può attribuirsi nè all'atto meccanico dell'iniezione, nè ai prodotti tossici dei bacilli disfatti contenuti nella vecchia coltura fatta di sole spore; e tanto negli embrioni di sette, che di dieci giorni, nei loro tessuti non si contenevano bacilli, come risultò dalla rispettiva coltura.

#### CATEGORIA II.

Una serie di uova al 14° giorno dell'incubazione furono innestate con  $\frac{1}{10}$  di cc. di soluzione di spore in brodo.

Anche in questa ricerca fu trovato l'embrione vivente dopo 15, 16, 20 giorni dell'incubazione e con l'eguale reperto di assenza di bacilli nell'albumina e del sangue, mentre che dal rispettivo innesto dell'albumina, del sangue e del fegato si ebbero colture di carbonchio in gelatine, e la morte delle cavia innestate.

La differenza tra il reperto degli embrioni provenienti da uova innestate con bacillo sporigeno e quello degli embrioni provenienti da uova innestate con bacilli asporigeni sta nel fatto, che il bacillo oltre ad essere distrutto dall'albumina, non penetra nei vasi della vescica allantoide, perchè ha una grandezza maggiore della sua spora, la quale non è distrutta dall'embrione nell'albumina e penetra nei tessuti dell'embrione; quando questo per cause accidentali viene a morte, come difatti si può avere la morte dell'embrione senza innesto di bacilli e di spore, allora le spore danno luogo allo sviluppo del bacillo nei tessuti embrionali.

La penetrazione delle spore avviene nei tessuti dell'embrione sempre quando esso è vivo e non dopo la sua morte, e perciò deve ritenersi, che la penetrazione della spora deve farsi per mezzo degli stomi dei capillari embrionali, perchè mai il bacillo sviluppatosi nell'albumina penetra nei tessuti dell'embrione.

Io ho voluto avere la prova diretta di quello, che affermo: ho fatto ad arte morire l'embrione di dieci a quindici giorni e poi nelle uova ho innestato ora spore ed ora bacilli, e tenute le uova per 48-72 ore in stufa, dopo le ho aperte e vi ho trovato una grande quantità di bacilli nell'albumina; ma nei tessuti dell'embrione mai si sono trovate spore o bacilli.

Da tutta questa serie di ricerche si è acquistato il convincimento, che nei tessuti degli embrioni morti, i bacilli non erano contenuti negli elementi cellulari, ma invece nel plasma sanguigno, ciò che ci sta a significare due fatti, che realmente la morte dell'embrione ha proceduto lo sviluppo del bacillo, e che le spore circolano libere nel sangue e non si fissano negli elementi cellulari; e perciò l'azione dell'embrione nell'impedire lo sviluppo del bacillo dalle spore, sia nell'albumina, che nei suoi tessuti, è un fatto che deve essere alle sostanze contenute nel plasma sanguigno, pur segregate dagli elementi cellulari, le così dette sostanze intermedie e con linguaggio moderno la filocitasi, e non deve essere questo impedimento allo sviluppo dei bacilli da parte del potere fagocitario degli elementi cellulari.

Questo è un fatto costante, che si è ripetuto nell'embrione pel bacillo della tubercolosi, per quello del colera di pollo e pel carbonchio, ciò che starebbe a provare, che i fatti umorali per l'immunità sarebbero in predominio nell'embrione, su quelli fagocitari, ciò che avviene in senso inverso negli adulti, almeno se dobbiamo giudicare da ciò che si è osservato pel bacillo della tubercolosi; giacchè nell'embrione il bacillo è disfatto nel siero di sangue di questo essere, nell'adulto invece è disfatto dagli elementi cellulari, sotto forma di tubercolo: come se i poteri diffusi, e non ancora differenziati dell'embrione per l'immunità, si accentuassero nella vita adulta negli elementi mobili e fissi del mesoderma.

#### QUINTA SERIE DI ESPERIMENTI.

##### *Decorso della vita dei neonati da uova innestate con bacilli asporigeni.*

La morte dell'embrione nelle esperienze precedenti si è stimata dovuta a cause accidentali e non all'infezione carbonchiosa, ed abbiamo notato, che il bacillo dalla spora si sviluppa nei tessuti dell'embrione, morto, perchè se la morte dell'embrione dovesse dipendere dall'infezione carbonchiosa, questa morte dovrebbe essere più frequente di quella riscontrata in queste esperienze: inoltre si è visto che molti embrioni sono morti prima che nelle uova fossero stati innestati spore o bacilli: ma se l'embrione ha il potere di distruggere il bacillo nell'albumina e di impedire lo sviluppo del bacillo dalla spora nei suoi tessuti, e di tollerare il veleno risultante dal disfacimento del bacillo, è egualmente tollerato dai neonati, dopo che esso veleno si è fissato ai tessuti embrionali, ovvero avviene che l'embrione giunga fino a neutralizzare il veleno del bacillo del carbonchio?

È un fatto oramai assodato, che in molti casi dell'immunità naturale, i poteri contro il microbio non sono uguali contro le rispettive tossine, e già l'abbiamo potuto notare negli esperimenti col bacillo della tubercolosi dei mammiferi, ed abbiamo potuto vedere, che mentre l'embrione distrugge il bacillo, il neonato e lo stesso embrione risentono del prodotto tossico del rispettivo bacillo.

Quello, che finora è bene assodato, è che l'embrione è tollerante del veleno del carbonchio; la cosa sta ora a provare, se detto veleno è digerito completamente o gli effetti del veleno sieno tardivi nei neonati, provenienti da uova infestate con colture di bacilli asporigeni.

Da nova innestate con  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura di bacilli in brodo di 24 ore a 37 nacquero nove pulcini.

Osservazione I. — Due pulcini furono uccisi alla schiusa per costatare, se nel loro sangue si contenessero bacilli; il reperto fu negativo all'esame microscopico; colle colture.

Osservazione II. — Un pulcino non giunse a perfetta schiusa perchè debole; si fecero le stesse ricerche del caso precedente e si ebbe ancora un risultato negativo.

Osservazione III. — Dopo ventisei giorni morì un pulcino emaciato; nessuna lesione fu riscontrata negli organi ad occhio nudo e nè all'esame istologico.

Osservazione IV. — Dopo un mese morì il secondo pulcino, fortemente emaciato; nessuna lesione all'esame istologico, la coltura del fegato restò sterile.

Osservazione V. — Dopo trentacinque giorni morì un pulcino emaciato, e con forte stasi negli organi; nessuna lesione all'esame istologico.

Osservazioni VI-VII. — Dopo trentacinque e trentasette giorni morirono due pulcini emaciati; solamente stasi in tutti gli organi, come ancora all'esame istologico.

Osservazione VIII. — Dopo settanta giorni morì un pulcino emaciato; nessuna lesione negli organi interni; un frammento del fegato venne innestato ad un coniglio, che dopo 12 giorni morì per marasma.

Osservazione IX. — Uno dei pulcini sopravvisse un anno; fu ucciso e risultò ben nutrito.

#### SESTA SERIE DI ESPERIMENTI.

##### *Decorso della vita dei neonati da uova innestate con spore.*

Colle ricerche dell'esperimento della serie antecedente si è notato che l'embrione non vince l'intossicazione, la tollera, ma che questa intossicazione poi ha influsso sulla vita del neonato; ma con altre ricerche si è notato ancora, che la spora non viene distrutta totalmente dall'embrione, essa si annida nei suoi tessuti e viene portata nella vita del pulcino fuori delle uova; allora potrebbe avverarsi il caso, che i tessuti dei neonati infiacchiti dal veleno non opponessero resistenza alla spora, la quale si svilupperebbe e farebbe morire di carbonchio il neonato; e per risolvere questa questione si seguì il decorso di pulcini nati da uova innestate con spore.

Dalle uova innestate colle spore vennero a schiusa due pulcini; coll'innesto delle spore s'iniettò ancora nelle uova tutta la sostanza dei bacilli disfatti, perchè era una coltura, in parte invecchiata, ed in parte sterilizzata a 65°, per distruggere il bacillo residuale.

Osservazione I. — Dopo tre mesi e mezzo morì un pulcino emaciato, senza lesioni apparenti; la coltura del suo sangue e l'esame istologico non fecero rilevare presenza di bacilli.

Osservazione II. — Dopo quattro mesi morì il secondo pulcino emaciato; nè colla coltura, nè coll'esame microscopico si riscontrò il bacillo nei tessuti.

Da queste due osservazioni si ricava, che se le spore non sono distrutte dagli embrioni, possono essere distrutte dai pulcini.



### CONCLUSIONI.

Dalla serie di tutte queste esperienze intorno al bacillo del carbonchio si può venire alle seguenti conclusioni:

I. L'embrione di pollo è refrattario all'azione del bacillo e della spora del carbonchio.

II. Le spore ed i bacilli innestati nell'albumina permettono lo sviluppo dell'embrione, a qualunque epoca dell'incubazione avviene l'innesto.

III. L'albumina circostante all'embrione è terreno opportuno per lo sviluppo del bacillo e dalla spora, ma finchè l'embrione è vivente non permette lo sviluppo della spora e distrugge il bacillo.

IV. L'embrione ha il potere di distruggere il bacillo seminato nell'albumina a qualunque periodo dell'incubazione

V. Durante lo sviluppo dell'embrione le sole spore sono assorbite dai vasi della vescica allantoide, mentre i bacilli non penetrano nei tessuti embrionali attraverso gli stomi dei vasi della vescica allantoide.

VI. Le spore penetrate nei tessuti dell'embrione non si sviluppano, finchè questi vive, nè sono sempre dallo stesso distrutte.

VIII. La morte dell'embrione può essere accidentale, ed allora la spora contenuta nei suoi tessuti si sviluppa, come quella che trovasi nell'albumina, dando origine al bacillo.

VIII. I bacilli innestati nelle uova prima della morte dell'embrione, ed ancora dopo che questo è morto, non invadono il corpo dell'embrione.

IX. I neonati possono morire per intossicazione.

X. Le spore annidate nei tessuti degli embrioni e da esso non distrutte, possono essere distrutte dai pulcini nell'ulteriore sviluppo fuori dell'uovo.

XI. L'azione dell'embrione contro il bacillo del carbonchio e contro la spora è azione estracellulare, e non fagocitaria; le spore non sono incluse negli elementi cellulari, ma liberamente circolano nel sangue.

XII. Il veleno del bacillo del carbonchio è tollerato, ma non distrutto dall'embrione; il veleno si fissa agli elementi cellulari per esplicare la sua azione tardiva sui neonati.

## CAPITOLO V.

### Bacillo del barbone.

Il microbio del barbone è fatto da un piccolo bacillo, il quale è eminentemente patogeno pel coniglio e non pel pollo adulto; esso si coltiva bene nell'albumina modificata dall'azione dell'embrione e nell'albumina di uova incubate e non fecondate.

Da mie ricerche personali risulta, che i pulcini dalla schiusa a venti giorni dalla stessa sono suscettibili di morire per infezione del bacillo del barbone, e perciò ho creduto opportuno di misurare questo microbio verso l'embrione.

#### PRIMA SERIE DI ESPERIMENTI.

##### *Suscettibilità del pollo al bacillo del barbone nelle sue diverse età fuori dell'uovo.*

Ho preso una serie di polli a diversa età e conigli e li ho infettati con colture del bacillo di barbone in brodo di 48 ore tenute in stufa.

Osservazione I. — Due pulcini di cinque giorni vennero iniettati con  $\frac{1}{10}$  di co. di coltura nella cavità addominale e colla stessa dose un coniglio; gli animali morirono dopo 24 ore e nel loro sangue si riscontrò il bacillo del barbone.

Osservazione II. — Due pulcini di dieci giorni furono iniettati colla stessa dose di coltura e morirono dopo 48 ore.

Osservazione III. — Due pulcini di quindici giorni furono iniettati con l'eguale dose nella cavità addominale, uno morì dopo 36 e l'altro dopo 48 ore; il bacillo fu constatato nel loro sangue, il quale messo a coltura diede sviluppo di bacilli i quali furono innestati ad un coniglio e questo morì di infezione da barbone.

Osservazione IV. — Due pulcini di venti giorni morirono dopo 48 ore di barbone dopo iniettati colla stessa dose nella cavità addominale.

Osservazione V. — Quattro pulcini di trenta giorni innestati con la stessa dose sopravvissero.

Osservazione VI. — Due pulcini di cinquanta giorni iniettati nella cavità addominale con la stessa dose sopravvissero.

Osservazione VII. — Cinque galline adulte di un anno furono innestate con fortissima dose di coltura di barbone nella cavità addominale e sopravvissero.

Osservazione VIII. — Sorto il dubbio che i pulcini avessero potuto morire pel semplice trauma per l'operazione dell'innesto, e che il bacillo sotto quelle condizioni si fosse sviluppato dopo la morte, si fecero i seguenti esperimenti: a pulcini di 5, 10, 15 e 20 giorni si iniettò nella cavità addominale una dose tripla di brodo

e tutti sopravvissero; dopo ciò si poté concludere, che il pulcino fino a venti giorni dalla schiusa è suscettibile dell'infezione del barbone. Aumenta questa suscettibilità nell'embrione?

## SECONDA SERIE DI ESPERIMENTI.

### *Azione dell'embrione sul bacillo del barbone.*

Dai fatti sopra esposti nella prima serie tutto farebbe supporre, che l'embrione non dovrebbe essere molto resistente contro il barbone, perchè sembra che l'azione dell'essere adulto venisse a diminuire contro il barbone con lo scendere della sua età, e perciò l'embrione ancora doveva essere suscettibile all'infezione, ovvero doveva restare il carattere della resistenza dell'embrione contro qualunque microbio patogeno? ecco ciò che dovevasi ricercare.

Ad una serie di uova venne iniettato a principio dell'incubazione  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura di barbone in brodo tenuta a 37 per 48 ore; eguale dose fu innestata ad un coniglio, che morì dopo 24 ore.

Osservazione I. — In due uova dopo 48 ore si trovò l'embrione vivente; nell'albumina nessuno sviluppo del microbio.

Osservazione II. — Dopo quattro giorni in due uova l'embrione si trovò vivente, senza sviluppo del bacillo nell'albumina, la quale iniettata ad un coniglio ne determinò la morte dopo 24 ore.

Osservazione III. — Dopo sei giorni in due uova si trovò l'embrione vivente, non sviluppo del bacillo nell'albumina, però conservando il suo potere patogeno pel coniglio, che morì 24 ore dopo l'innesto dell'albumina.

Osservazione IV. — Dopo otto giorni si trovò nelle uova l'embrione vivente, ma non sviluppo del bacillo nell'albumina.

Osservazione V. — Dopo undici giorni si trovò l'embrione vivente in tre uova e nell'albumina nessuno sviluppo del microbio; il fegato del pulcino innestato in gelatina diede sviluppo di colonie del bacillo.

Osservazione VI. — Dopo quattordici giorni in tre uova l'embrione si trovò vivente, e nell'albumina non si riscontrò sviluppo del bacillo.

Osservazione VII. — Dopo sedici giorni in due uova si trovò l'embrione vivente, senza sviluppo del bacillo nell'albumina. Il fegato fece notare la presenza del bacillo sia per l'esame istologico, sia per la coltura, e per mezzo ancora della morte di un coniglio, a cui venne innestato questo organo.

Osservazione VIII. — Dopo venti giorni, in tre uova si trovò l'embrione vivente; nei fegati di due embrioni non fu possibile riscontrare il bacillo per mezzo dell'esame istologico, ma innestato il fegato al coniglio, questi morì di setticemia da barbone.

Osservazione IX. — Dopo ventun giorni si trovarono uova, che avevano pulcini che stavano per schiudere, si prese il fegato di un pulcino e si innestò in gelatina: la coltura fu fertile.

Osservazione X. — Tre pulcini nacquero e dopo 24 ore dalla schiusa morirono; i loro fegati vennero innestati a tre conigli, i quali morirono di setticemia da barbone.

APPENDICE.

Nelle uova si trovarono degli embrioni morti, e si trovarono ancora delle uova non fecondate; i risultati furono i seguenti:

Osservazione I. — Ad otto giorni dall'incubazione in alcune uova l'embrione era morto, e nell'albumina si riscontrò abbondante sviluppo del bacillo.

A quest'epoca dell'incubazione si trovò un embrione moribondo, e con tutto ciò l'esame dell'albumina non fece notare sviluppo del bacillo, quantunque già nell'aia vascolosa vi fosse stasi e le pulsazioni cardiache fossero debolissime.

Osservazione II. — In un uovo, con embrione morto di dieci giorni di sviluppo, ma aperto al diciottesimo giorno dell'incubazione, vi era sviluppo del bacillo nell'albumina, come pure nei tessuti dell'embrione.

Osservazione III. — In tre uova, aperte a diciotto giorni dell'incubazione, l'embrione era morto nel giorno avanti, approssimativamente, si trovò nell'albumina un forte sviluppo del bacillo, ed il fegato innestato ad un coniglio ne determinò la morte per setticemia da barbone.

Osservazioni IV e V. — Dopo otto giorni e dopo diciotto giorni dell'incubazione furono aperte delle uova non fecondate, e nelle rispettive albumine si riscontrò un forte sviluppo del bacillo.

CONCLUSIONI.

I. Il microbio del barbone si coltiva bene nell'albumina modificata dall'embrione, come in quella di uova non fecondate, ma incubate.

II. Il pollo adulto è refrattario al bacillo del barbone.

III. Il pulcino dalla schiusa fino a venti giorni dalla stessa è suscettibile dell'infezione del barbone.

IV. Finchè l'embrione vive nell'albumina non si sviluppa il bacillo.

V. L'embrione nè distrugge, nè attenua il bacillo ricapitato nei suoi tessuti, ma resiste all'infezione ed è capace di accumulare tanti bacilli nel suo fegato che infetta un coniglio adulto.

VI. Il pulcino venendo a schiusa col bacillo nei suoi tessuti, penetrato fino dal decimo giorno dell'incubazione, appena nato muore dell'infezione da barbone.

VII. Mentre nell'albumina degli embrioni viventi non si sviluppa il bacillo del barbone, si sviluppa invece in quella degli embrioni morti.

## CAPITOLO VI.

### Pneumo-bacillo.

Lo pneumo-bacillo del Friädlender non è patogeno, nè per il pollo adulto, nè per il pulcino dopo la schiusa, si coltiva bene in albumina di uova semplici, ed in quella di uova modificata dall'azione dell'embrione; era il caso di notare se ancora l'embrione era refrattario a questa speciale infezione, o se succedeva l'inverso.

#### PRIMA SERIE DI ESPERIMENTI.

##### *Azione dello pneumo-bacillo sui pulcini e sui polli adulti.*

Osservazione I. — Nella cavità addominale di due galline fu iniettata una forte dose di coltura in brodo di pneumo-bacillo; dopo tre giorni si ammazzò un pollo e nella cavità addominale non si trovò essudato, ed al microscopio il siero della cavità addominale non fece rilevare bacilli e l'innesto del siero su gelatina restò sterile; l'altro pollo sopravvisse.

Osservazione II. — Due altre galline furono iniettate nella cavità addominale e poi raffreddate col metodo Pasteur, e sopravvissero.

Osservazione III. — Due polli furono iniettati con una discreta dose di coltura in brodo di pneumo-bacillo nella vena ascellare e sopravvissero.

Osservazione IV. — In due pulcini di cinque giorni si iniettò nella cavità addominale  $\frac{1}{2}$  cc. di coltura in brodo di pneumo-bacillo e questi pulcini sopravvissero.

Osservazione V. — A tre pulcini di tre giorni fu iniettata la stessa dose dell'osservazione antecedente e senza risultato, i pulcini sopravvissero.

#### SECONDA SERIE DI ESPERIMENTI.

##### *Azione dell'embrione sul pneumo-bacillo.*

Accertata la refrattarietà del pulcino e del pollo adulto verso lo pneumo-bacillo e constatata la possibilità di coltura dello stesso su qualunque specie di albumina delle uova, si volle sapere il modo come si comportava l'embrione verso il detto microbio seminato nell'albumina, che lo circonda.

Una coltura di pneumo-bacillo virulenta, che ammazzava la cavia in 48 ore, con essudato fibrinoso, fu adoperata per le uova, e per ognuno fu innestato  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura in brodo, dose mortale per la cavia.

CATEGORIA I.

Osservazione I. — Dopo 48 ore in due uova l'embrione era vivente, nessuno sviluppo del microbio nell'albumina, la quale coltivata diede colonie di bacilli.

Osservazione II. — Dopo tre giorni l'embrione era vivente, non sviluppo di bacilli nell'albumina.

Osservazione III. — Dopo quattro giorni embrione vivente in due uova, nessuno sviluppo di bacilli nell'albumina.

Osservazione IV. — Dopo sei giorni in due uova l'embrione era vivente, non sviluppo di bacilli nell'albumina.

Osservazione V. — Dopo otto giorni in due uova embrione era vivente, non sviluppo di bacillo nell'albumina, però coltivata diede colonie di bacilli in gelatina; sterili restarono le colture degli organi dell'embrione.

Osservazione VI. — Dopo dieci giorni in due uova l'embrione era vivente, non sviluppo del bacillo nell'albumina; l'innesto dell'albumina, come pure quello del sangue dell'embrione, non che del fegato, in gelatina diedero risultato positivo di colonie di bacilli.

Osservazioni VII, VIII e IX. — Al quinto, sesto e settimo giorno dell'incubazione in alcune uova si trovò l'embrione vivente, ma poco vitale, e nell'albumina fu trovato sviluppo del bacillo.

CATEGORIA II.

Per accertarci che bastano minimi abbassamenti dei poteri fisiologici dell'embrione, perchè il bacillo fosse capace di moltiplicarsi nell'albumina, si fecero i seguenti esperimenti.

Osservazione I. — A dieci giorni d'incubazione, uova con embioni viventi, le quali erano state innestate con bacilli all'inizio dell'incubazione, furono forate ed attraverso il foro fu presa dell'albumina, la quale esaminata al microscopio non fece notare sviluppo di bacilli; queste uova furono tenute fuori della stufa poche ore, tanto quanto bastò perchè si raffreddassero e poi furono rimesse in stufa; dopo 24 ore furono aperte e si trovò l'embrione morto e nella loro albumina vi era abbondante sviluppo di bacilli.

Osservazione II. — Per far notare che bastano poche oscillazioni termiche, perchè s'infacciscano i poteri fisiologici dell'embrione, e perchè il bacillo si moltiplichi e determini la morte dell'embrione, furono fatte delle ricerche di controllo: uova egualmente a dieci giorni di incubazione, ma fisiologiche, furono tenute per lo stesso tempo fuori della stufa come nell'osservazione antecedente, e poi rimesse in stufa ed aperte dopo 24 ore, in queste invece si trovò l'embrione vivente.

In questo esperimento si dimostra, che realmente sono le condizioni poco vitali dell'embrione che fanno sviluppare il bacillo, il quale determina la sua morte, mentre che l'embrione dall'altra parte può sostenere in condizioni fisiologiche le diminuzioni dei suoi poteri vitali, senza che esso muoia: se esiste adunque un microbio nei tessuti embrionali quantunque per l'animale adulto non sia detto microbio patogeno,

pure lo diviene per l'embrione se questo ha i suoi poteri fisiologici diminuiti: e d'altra parte si dimostra, che realmente l'impedito sviluppo del bacillo nell'albumina deve alla vita dell'embrione.

### TERZA SERIE DI ESPERIMENTI.

#### *Azione dell'embrione sullo pneumo-bacillo penetrato nei suoi tessuti.*

##### CATEGORIA I.

Accertato il fatto, che a dieci giorni dell'incubazione nei tessuti dell'embrione vivente si può trovare il bacillo, era il caso di sapere, se la rapida penetrazione di detto bacillo nel sangue dell'embrione determinasse la sua morte.

Ad uova incubate di dieci giorni fu iniettato  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura in brodo di bacilli.

Osservazione I. — Dopo quattro giorni l'embrione era vivente e nei suoi tessuti non vi era presenza di bacilli, perchè ancora le colture degli organi restarono sterili, e nell'albumina non vi era sviluppo di bacilli.

Osservazione II. — Dopo sei giorni l'embrione era vivente e nell'albumina non si ebbe sviluppo di bacilli, la coltura della stessa fu fertile, e l'innesto degli organi degli embrioni restarono sterili.

##### CATEGORIA II.

A tredici giorni dell'incubazione fu iniettata alle uova  $\frac{1}{10}$  di cc. della coltura in brodo di bacilli.

Osservazione I. — L'apertura delle uova si fece al ventesimo giorno; alcuni embrioni si trovarono morti al sedicesimo giorno e nell'albumina vi era grande sviluppo di bacilli; altri embrioni morirono tra il diciannovesimo ed il ventesimo giorno e nell'albumina egualmente vi era sviluppo di bacilli, e la stessa coltura degli organi degli embrioni morti fece rilevare la presenza di bacilli.

Osservazione II. — Al ventesimo giorno si trovarono embrioni viventi non molto attivi nei loro movimenti; nell'albumina vi era sviluppo di bacilli, e così pure le colture del loro sangue e del loro fegato riuscirono in gelatina fertili.

### QUARTA SERIE DI ESPERIMENTI.

#### *Azione delle sostanze tossiche del bacillo sull'embrione.*

Le colture sterilizzate di pneumo-bacillo iniettate alle cavia, oltre ad elevare la loro temperatura, determinano un'essudazione sierosa nel tessuto cellulare, e possono fino determinare la morte della cavia.

Si è notato che la resistenza dell'embrione verso lo pneumo-bacillo non è molto forte, tanto che non si è potuto portare a schiusa il pulcino; allora si è pensato che

il prodotto tossico del bacillo era la causa della diminuita resistenza dell'embrione, e si fecero le seguenti ricerche: molte uova a principio dell'incubazione furono iniettate con colture sterilizzate di pneumo-bacillo e furono aperte a 12-16-20 giorni dell'incubazione; l'embrione fu trovato sempre vivente, e da questo risultato si giudica, che lo pneumo-bacillo non patogeno pel pollo adulto, si può elevare a grado di bacillo patogeno per l'embrione, tutte la volte che i poteri fisiologici di questo essere sieno diminuiti; ma che esso tollera il prodotto tossico dello pneumo-bacillo, purchè sieno elevati i suoi poteri fisiologici.

### CONCLUSIONI.

- I. Il pulcino ed il pollo adulto sono refrattarii allo pneumo-bacillo.
- II. Lo pneumo-bacillo si coltiva su qualunque qualità di albumina delle uova.
- III. Il veleno dello pneumo-bacillo non ha influenza sulla vita dell'embrione.
- IV. L'embrione finchè vive impedisce allo pneumo-bacillo di vegetare nell'albumina.
- V. Bastano minimi abbassamenti di resistenza dell'embrione, perchè lo pneumo-bacillo si sviluppi nell'albumina circostante.
- VI. Lo pneumo-bacillo penetrato nei tessuti dell'embrione può essere da questo distrutto.
- VII. Diminuite le resistenze embrionali lo pneumo-bacillo può elevarsi al grado di bacillo patogeno per l'embrione.
- VIII. La patologia comparata ci offre casi somiglianti; che mentre un microbio è patogeno per il feto non lo è per la madre (aborto epizootico).
- IX. Non devesi elevare perciò a legge assoluta, che l'embrione possa vincere qualunque infezione sotto qualunque condizione nutritiva.
- X. Resta però ancora da queste ricerche assodata la legge generale, che, finchè i poteri fisiologici dell'embrione sono elevati, nell'albumina non si sviluppano i microbii.
- XI. Resta ancora da queste osservazioni assodato, che i tessuti embrionali possono distruggere tutti i microbii, quando essi mantengono tutti i poteri fisiologici, o per lo meno ne impediscono il loro sviluppo.

### CONCLUSIONI GENERALI.

Dallo studio di queste sei infezioni sperimentate sull'embrione di pollo, si deduce, che la reazione dell'embrione verso i microbii in rispetto a quella degli esseri adulti è differente; e perciò questo studio va continuato, essendo tanto necessario pei bisogni della fisio-patologia generale, la quale ogni giorno diviene scienza esatta, basandosi appunto, come la fisiologia normale, non solo sullo studio dei processi nella diversa classe zoologica, ma ancora nei diversi stadii della vita di un essere organizzato.

Pretendere da parte mia di avere svolta e sciolta la questione, che riguarda la fisio-patologia dell'embrione in tutti i suoi particolari, significherebbe non aver com-



preso il grave problema propostomi; io ho inteso semplicemente di sforzarmi di portare il mio contributo a questa grave questione con nuove indagini, cioè studiando la diretta reazione dell'embrione verso i microbii e le rispettive tossine, togliendo di mezzo l'intervento materno, poichè è così, che noi ci facciamo un concetto dell'esatta misura dei poteri intrinseci dell'embrione.

Lo studio finora eseguito in questo senso ci ha svelato fatti nuovi nel modo come un essere organizzato possa reagire ad un dato stimolo a seconda dei diversi stadi della sua vita; e questo studio ha fatto ancora notare, che certe funzioni embrionali sono trasmesse agli elementi cellulari della vita adulta, salvo che dette funzioni sono più manifeste nella vita embrionale in rispetto a quelle della vita adulta.

Questo studio ha fatto ancora rilevare un fatto di grande importanza per la clinica, cioè che il decorso di una infezione contratta nella vita embrionale e svoltasi nella vita adulta è ben diverso dal decorso della malattia contratta nella vita adulta.

I poteri dei quali dispone l'embrione per opporsi o distruggere i microbii ricapitati nei suoi tessuti, da questo studio risulta che sono di ordine chimico appartenenti ai suoi succhi nutritivi, i quali predominano su quelli chimici degli elementi cellulari (fagocitismo), mentre che nella vita adulta predominano i fatti chimici del protoplasma delle cellule colla digestione intracellulare dei microbii su quelli umorali.

Da questo studio risulta finalmente ancora la grande resistenza dell'embrione ai morbi più deleterii dell'animale adulto (colera di pollo); però la resistenza all'intossicazione da parte dell'embrione è meno elevata di quella, che ha verso i rispettivi microbii; ma il fatto più interessante è che la resistenza embrionale si continua nell'essere adulto contro i microbii incorporati nei tessuti durante la sua vita embrionale, mentre il pollo adulto ed il pulcino, nati da uova sane, non hanno questo potere di resistenza: questo fatto dà l'idea di un inizio di vaccinazione, come risulta specialmente dagli esperimenti fatti colla tubercolosi aviaria; e la stessa intossicazione tubercolare embrionale, se vinta, può dare una certa resistenza contro il bacillo tubercolare all'animale adulto se esso viene innestato col bacillo rispettivo, e la resistenza è tanto maggiore per quanto la intossicazione fu germinale, come avviene nei figli dei genitori tubercolotici.

Da tutte le conclusioni speciali delle sei infezioni sperimentate attraverso l'embrione di pollo, posso dedurre le seguenti conclusioni generali:

I. L'embrione si oppone allo sviluppo dei microbici patogeni ricapitati nei suoi tessuti.

II. L'embrione può distruggere i microbici ricapitati nei suoi tessuti.

III. L'embrione può attenuare qualche microbio nei poteri patogeni (colera di pollo).

IV. L'embrione può incorporare i microbici non distrutti e divenendo animale adulto, può svilupparsi la malattia specifica nei suoi organi.

V. L'embrione ha il potere di modificare la forma dei microbii ricapitati nei suoi tessuti (bacillo della tubercolosi).

VI. L'essere adulto, proveniente da embrione infettato, oppone una resistenza ai microbi, che si trovano nei suoi tessuti, riportati dalla vita embrionale, in grado maggiore dell'animale adulto, che acquista la stessa infezione dopo la vita embrionale (tubercolosi di pollo).

VII. Il decorso dell'infezione svoltasi nell'essere adulto, ma contratta nella vita embrionale, è molto diverso da quello della stessa infezione acquistata nella vita adulta (tubercolosi di pollo).

VIII. I poteri embrionali per la distruzione ed opposizione allo sviluppo dei microbii sono di ordine chimico da parte dei suoi succhi nutritivi, predominanti su quelli chimici della digestione cellulare.

IX. Gli organi nella vita embrionale, che più si oppongono allo sviluppo dei microbii, sono quelli che nella vita adulta conservano ancora questo potere, però in minor grado di quanto avviene nella vita embrionale.

X. Le intossicazioni microbiche nella vita embrionale sono meno tollerate dei rispettivi microbii.

XI. I veleni microbici si fissano ai tessuti embrionali e possono dare agli stessi un potere di minor attività nutritiva, e continuare la loro azione deleterea ancora nella vita adulta dello stesso individuo.

XII. Le intossicazioni germinali sono ben diverse dalle intossicazioni embrionali, per gli effetti sullo sviluppo dell'embrione e per la resistenza contro le infezioni contratte nella vita adulta.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

Nella letteratura speciale intorno all'argomento da me trattato esiste un solo lavoro, però posteriore alle mie prime ricerche; perchè nessuno ancora aveva studiato lo sviluppo dell'embrione di pollo sotto l'influsso dei microbii patogeni: io ho pubblicato finora su questa quistione una serie di Note preliminari ed ho basata l'interpretazione dei fatti ottenuti secondo i miei studi speciali fatti intorno alle diverse forme dei bacilli tubercolari, ed all'azione delle rispettive tossine.

I lavori miei pubblicati intorno all'infezione embrionale ed intorno ai veleni e bacilli tubercolari portano le seguenti date:

1. *Contributo sperimentale alla patologia delle infezioni nella vita embrionale*. Rivista internazionale. Anno IV, 1887.
  2. *Ueber die tuberkulöse Infection der Hühnerembryonen*. Centralblatt f. Bakt. u. Parasiten. Bd. V, 1889.
  3. *Ricerche sperimentali sull'azione dei bacilli della tubercolosi dei gallinacci e dei mammiferi nella vita embrionale ed adulta del pollo*. Riforma medica, 1889.
  4. *Ricerche sperimentali sulla reazione dei tessuti embrionali contro i microbii*. XI Congresso medico internazionale. Roma, 1894.
  5. *La patologia embrionale infettiva*. Policlinico, 1894.
  6. *Ricerche sperimentali intorno al passaggio del veleno tubercolare dai genitori alla prole*. Rivista Critica di Clinica Medica, 1900.
  7. *Beitrag zur Aetiologie der Tuberkulose*. Hühnertuberkulose Centralblatt f. Allg. Pathol. u. Anat., 1890.
  8. *Ueber die Wirkung der reinen sterilen Culturen des Tuberkelbacillus*. Centralblatt f. Allg. Pathol. u. Anat., I B., 1890.
  9. *Sull'azione tossica dei prodotti del bacillo della tubercolosi*. Società italiana di chirurgia, VIII adunanza, 1892.
  10. *Hühnertuberkulose. — Experimentelle Untersuchungen*. Zeitschrift. f. Hyg. u. Infec., Elfeter Band, 1892.
  11. *Ricerche sperimentali sui prodotti tossici del bacillo tubercolare*. XI Congresso internazionale medico. Roma, 1894.
  12. *I prodotti tossici del bacillo tubercolare. — Ricerche sperimentali*. Policlinico, 1895.
  13. *Untersuchungen über die Leber bei infectiösen Krankheiten*. Centralblatt f. Allg. Pathol. u. Anat., 1895.
  14. *L'intossicazione tubercolare della femina del maschio tubercolotico*. Rend. dell'Acc. dei Lincei, 1901.
  15. *Ricerche sperimentali intorno alla tossina e bacilli contenuti nello sperma degli animali tubercolotici*. Rivista Critica di Clinica Medica, 1902.
  16. Von Baumgarten Dr. Prof. P. *Ueber experimentelle congenitale Tuberkulose*, 1892.
-

#### NOTA.

La piccolezza dei microorganismi vegetali non ha permesso finora una sufficiente cognizione intorno alla loro struttura: numerose questioni si sono sollevate, dibattute, ma non ancora del tutto risolte.

Le modificazioni, che riceve il bacillo della tubercolosi nei tessuti dell'embrione di pollo possono variamente essere interpretate, sia come fatti degenerativi, sia come elementi speciali, destinati a dare origine a nuovi bacilli; questa ultima possibilità è la più plausibile; perchè le forme, risultanti dalle modificazioni del bacillo, sotto l'azione dell'embrione, sono capaci di dare realmente origine a nuovi bacilli nei tessuti dei pulcini nati da uova infettate, sui sostrati nutritivi e negli stessi animali adulti, se a questi vengono innestate.

Io stimo opportuno dare qui un breve cenno delle questioni dibattute intorno alla struttura dei bacilli, per determinare il valore biologico delle forme sotto le quali si trova il bacillo tubercolare nei tessuti embrionali.

Io riscontrai nei tessuti embrionali (1889, Riforma Medica) alcune forme speciali, che chiamai allora forme granulari, non sapendo a quell'epoca qual nome ad esse assegnare, perchè non erano allora progrediti come oggi i nostri studi intorno alla struttura dei bacilli.

Esse forme granulari di bacilli tubercolari possono entrare nella serie dei corpuscoli di Babes-Ernst, o nelle forme metacromatiche ultimamente descritte da Krompecher, o finalmente nelle forme durature del bacillo.

Le forme granulari nei bacilli non sporigeni si sono considerate come il primo grado di sviluppo delle spore (Bunge), per altri sono dei veri nuclei dei bacilli, e stanno a significare la moltiplicazione degli stessi nuclei.

Ma dagli studi di Krompecher risulta, che anche i bacilli sporigeni contengono simili granuli, e che si colorano in rosso col violetto di metile in soluzione coll'acido corbolico, e resistono all'azione del calorico; i corpuscoli di Babes-Ernst si scolorano invece coll'azione del calorico e prendono col violetto di metile in soluzione coll'acido corbolico un color violetto oscuro; inoltre negli stessi bacilli sporigeni (carbonechio) si possono trovare i corpuscoli di Babes-Ernst.

Ora questi corpuscoli di Babes-Ernst non possono mettersi sul conto dei primi stadi di sporulazione, perchè nei bacilli giovani, appena nati dalle spore, si contengono, nè le forme metacromatiche di Krompecher hanno il significato di prima formazione di spora, perchè, come risulta dallo studio sistematico, queste forme metacromatiche compariscono prima come uno spazio chiaro nel bacillo e poi sotto forma di un granulo, che poi si moltiplica; nella formazione invece della spora, avviene che intorno ad un nucleo del bacillo si forma lo spazio chiaro nel citoplasma del bacillo, e la spora ha uno, od al massimo due nuclei dello stesso bacillo.

Non può darsi per ora un significato biologico tanto ai corpuscoli di Babes-Ernst quanto a quelli metacromatici di Krompecher, perchè non si è finora potuto seguire in essi uno sviluppo di nuovi bacilli; io invece ho potuto seguire lo sviluppo dei bacilli della tubercolosi, appunto dalle forme granulari da me descritte, risultanti dalla trasformazione del bacillo della tubercolosi nei tessuti degli embrioni di pollo;

e perciò io sono inclinato a ritenere, che le forme da me descritte sotto forme di granuli, almeno pel bacillo della tubercolosi, stiano a rappresentare non forme regressive, ma vive e capaci di germinazione.

Un bacillo oggi viene considerato, come qualunque elemento cellulare di piante superiori e di animale superiore, cioè provvisto di nucleo, di protoplasma e di una membrana; il nucleo può essere unico o multiplo, e di forma varia, capace di dividersi, come risulta da lavori antecedenti e dal recentissimo di Nakanishi, e perciò può ritenersi il bacillo tubercolare come una cellula provvista con uno o più nuclei, o due cellule unite insieme, provvista ciascuna di un nucleo, avvolte in una membrana comune: questo fatto risulterebbe non solo dalle ricerche di Nakanishi colla colorazione del metil violetto, ma ancora da quello del Feinberg, il quale, adoperando la colorazione del Romanowski, ha potuto colorare il nucleo in rosso ed il protoplasma in violetto, come si colorano tutti gli altri bacilli nucleati, e gli stessi parassiti della malaria nel sangue dell'uomo.

Senza entrare nella questione se un bacillo abbia scarso protoplasma od assenza di protoplasma (Bütschli) intorno al nucleo, io sono costretto a ritenere, che anche il bacillo tubercolare è nucleato e sporigeno.

Ora l'azione dell'embrione di pollo sul bacillo della tubercolosi si ridurrebbe nella maggioranza dei casi ad impedirne lo sviluppo ed a distruggere il protoplasma rispettando la spora, la quale prende la forma di cocco, che resiste all'azione dell'embrione quando questo non distrugge del tutto il bacillo e la rispettiva spora.

Che l'embrione possa sciogliere il protoplasma del bacillo si deduce dal fatto che le forme sferiche, che starebbero a rappresentare la spora, sono sempre legate alla membrana del bacillo, finchè questa non è ancora distrutta, ed allora si rendono libere le spore.

Perciò tutte le forme granulari del bacillo tubercolare da me descritte nel 1889 nei tessuti embrionali di pollo, coi moderni studi possono ricevere il loro giusto valore, cioè forme durature, spore, le quali danno luogo a nuovi bacilli messe in buone condizioni, sia nei tessuti dei polli adulti, che sui sostrati nutritivi. Nè vale la obiezione, che esse forme, perchè non resistono al calorico, come le spore del carbonchio, noi non possiamo eguagliarle a tutte le spore dei bacilli, come quelle del carbonchio: chi dice a noi che il bacillo tubercolare non sia distrutto a più bassa temperatura, ed è appunto la spora, che resiste ai 65 gradi per un'ora? Non è tanto la resistenza agli agenti fisici e chimici, che definisce la qualità della spora, quanto il suo significato biologico, cioè di poter restare inerte per un certo tempo sotto cattive condizioni nutritive, come è appunto nel polviscolo e nei resistenti tessuti vivi; ma che messa in condizioni buone nutritive, essa spora dà origine ad altro bacillo.

Uno sguardo rapidissimo intorno alla morfologia del bacillo tubercolare ci dirà, che esso non è stato mai considerato come un elemento semplice, ma da quasi tutti i ricercatori è stato ritenuto sporigeno, solamente che la spora è stata diversamente interpretata.

Il mio maestro Schrön nelle sue interessanti ricerche comparate intorno alla struttura e sviluppo di diversi batteri in riguardo al bacillo della tubercolosi, si esprime nel seguente modo: il bacillo nel suo giovane stato è una catena di torule, col progresso della sua evoluzione le forme sferiche della catena si allontanano e sono circondate da una membrana, e la sostanza intercellulare del bacillo è una secrezione

di queste forme sferiche; nella metamorfosi del bacillo divengono le forme sferiche della catena di torule le libere spore del bacillo, le quali spore col successivo ingrandirsi divengono spore madri, le quali possiedono una capsula ed un contenuto; i finissimi granuli della spora madre divengono le spore figlie, le quali premono la contrattile membrana della capsula e vengono fuori i giovani bacilli; così il mio maestro Schrön si esprimeva nel comunicare i suoi primi studi fatti nel 1886: ma posteriormente egli usa un altro linguaggio, avendo studiato tutte le fasi evolutive del bacillo della tubercolosi, il quale bacillo secondo le sue ricerche si mostra, nella prima fase, liscio e si colora uniformemente, nella seconda fase il bacillo si colora sotto forma spezzettata, interrotta, essendo i pezzettini colorati disuguali nella loro grandezza, e che in una terza fase, chiamata da lui acme germinale, il bacillo tubercolare figura un rasoio, le cui perle sono di grandezza uguali, sferiche: esse sono equivalenti di spore (non spore) che per espansione diventano le capsule bacillifere e bacillipare. Tali capsule possono, invece di scoppiare, incapsularsi maggiormente, con ispessimento della loro membrana involgente, e diventare in tal guisa ciò che egli chiama spore madri, ed in tale stato possono resistere molto tempo in uno stato di latenza (comunicazione fattami per lettera dallo stesso Schrön), come può rilevarsi ancora dalle sue conferenze fatte nel Congresso contro la tubercolosi nel 1900.

Amann definisce il bacillo della tubercolosi come una forma di coccotrix, similmente al bacillo della lebbra, secondo le ricerche di Unna e Lutz.

Il compianto Rivolta considerava il bacillo tubercolare come una catena di cocci di tre fino a cinque elementi.

Metischnikoff riguarda il bacillo tubercolare come una forma di Sclerotrix e riconosce nello stesso delle spore, le quali si colorano come il contenuto della cellula del bacillo, ma gli spazi chiari del bacillo non li considera spore, come pensava Koch, ed anche ricercatori posteriori negano la qualità di spore ai vacuoli incolori del bacillo.

Coppen-Janes oltre a riconoscere nel bacillo tubercolare la fase actinomicetica, come ritiene ancora il Fischel, riconosce nello stesso una forma di spora, la quale si differenzia dall'endospora tipica degli altri batteri.

Tutti questi ricercatori convengono, che il bacillo tubercolare possiede la sua spora, la quale può divenire libera nella metamorfosi regressiva del bacillo; e perciò secondo coloro i quali ammettevano, che il bacillo tubercolare era una catena di cocci, questi si possono ritenere che nel bacillo rappresentano la spora, o che stiano a rappresentare il nucleo del bacillo, quando il bacillo è in fase regressiva; infatti dal lavoro di Feinberg risulta, che nella distruzione del protoplasma del bacillo solamente il nucleo resiste ed è colorato in rosso.

Se i mezzi adoperati per colorare il bacillo tubercolare fanno vedere il solo nucleo colorato, quando il bacillo è in distruzione, come avviene nei tessuti dell'embrione, non può negarsi però che quella forma, che apparentemente rappresenta il solo nucleo colorato, non sia la spora, di cui si vede il solo nucleo; e non può essere diversamente, perchè non si conosce in biologia, che un nucleo senza protoplasma possa dare origine ad una nuova cellula. E se io ho potuto, dalle cosiddette forme granulari, risultanti dalla metamorfosi regressiva del bacillo nei tessuti embrionali, veder nascere un nuovo bacillo, queste forme appunto stanno a rappresentare le spore e non il nucleo residuale del bacillo.

La mia ricerca adunque dà un significato biologico alle forme granulari del bacillo tubercolare da tutti ammesse, dal Babes il primo, cioè che esse stieno appunto a rappresentare la spora del bacillo.

Finora dette forme granulari sono state riscontrate nelle vecchie colture, negli espettorati, nelle caverne polmonali dei tubercolotici, ma sempre a fianco de' bacilli più o meno conservati; ma nei tessuti degli embrioni di pollo, esistono solamente esse forme granulari, perchè è distrutta dall'embrione la forma del bacillo: e perciò nella cultura degli organi degli embrioni, per la diretta e ripetuta osservazione della stessa, si vede la trasformazione graduata della forma granulare in bacillo, e quindi non sorge più il dubbio, dopo i miei studi, che esse forme granulari stieno a rappresentare la spora, mentre dalle altrui ricerche poteva sorgere sempre il dubbio, che più che stare a rappresentare una entità vivente e resistente, fossero invece il detrito del bacillo disfatto.

LETTERATURA INTORNO ALLA STRUTTURA DEI BACTERII  
E DEL BACILLO TUBERCOLARE IN ISPECIE.

- Meyer, *Flora*. Bd. LXXXIV, Ergänzungsband. Jahrg. 1897.  
Nakanishi, *Bacillus variabilis linphae vaccinalis*. Centralblatt f. Bakt. u. Paras. Bd. XXVII, pag. 641.  
Bütschli, *Ueber den Bau der Bakterien und verwandter Organismen*. Leipzig, 1900.  
Frenzel, *Ueber den Bau und die Sporenbildung grüner Kaulquappenbacillen*. Zeitschrift für Hyg., Bd. XI, 1892.  
Schöttelius, *Beobachtung kernartiger Körper im Innern von Spaltpilzen*. Centralbl. f. Bakt. u. Paras. Bd. IV.  
Bunge, *Ueber Sporenbildung bei Bakterien*. Fortschritt für Medicin, Bd. XIII.  
Babes, *Beobachtungen über die metachromatischen Körperchen, Sporenbildung, Verzweigung. Kolben und Kaspelbildung pathogener Bakterien*. Zeitschrift f. Hyg. Bd. XX.  
Siöbring, *Ueber Kerne und Theilungen bei den Bakterien*. Centralbl. f. Bk. u. Par. Bd. XI.  
Fischer, *Untersuchungen über den Bau der Cyanophyceen und Bakterien*. Jena, 1897.  
Vlad Ruzicka, *Zur Frage von der inneren Structur der Microorganismen*. Centralblatt f. Bakt. u. Par. Bd. XXIII.  
Wagner, *Coli und Typhusbakterien sind ein Kernige Zellen*. Centralblatt f. Bakt. u. Par. Bd. XXIII.  
Zettnow. Romanowski's *Färbung bei Bakterien*. Centralbl. f. Bak. u. Par. Bd. XXVII.  
Marx und Woithe, *Morphologische Untersuchungen zur Biologie der Bakterien*. Centralbl. f. Bakt. u. Par. Bd. XXVIII.  
Dabes, *Ueber isolirt färbbare Antheile von Bakterien*. Zeitschrift. f. Hyg. Bd. V.  
Ernst-Paul, *Ueber Kern- und Sporenbildung in Bakterien*. Zeit. f. Hyg. Bd. V.  
Krompecher, *Untersuchungen über das Vorkommen metachromatischer Körnchen bei sporentragenden Bakterien und Beiträge zur Kenntnis der Babes-Ernest'schen Körperchen*. Centralbl. f. Bakt. u. Par. Bd. XXX.  
Nakanishi, *Ueber den Bau der Bakterien*. Centralbl. f. Bakt. Bd. XXX.  
Schrön Otto, *Ueber Tuberkelbacillen und die Tuberkelsporen*. Versamml. deutscher. Naturforscher Aerzte zu Berlin 1886.  
Amann, *Die feinere Structur des Tuberkelpilzes*. Woch. f. Pharmacie, 1887.  
Rivolta, *Il Virus Tuberculosisum*. Giornale di Anatomia e Fisiologia, 1886.  
Metchnikoff, *Ueber die phagocytäre Rolle der Tuberkelriesenzellen*. Virchow' Arch. Bd. CXIII, 1888.  
Maffucci, *Die Hühnertuberkulose*. Zeitschrift f. Hyg. Bd. XI.  
Coppen-Janes, *Ueber die Morphologie und systematische Stellung des Tuberkelpilzes und ueber die Kolbenbildung bei Aktinomykose und Tuberkulose*. Centralbl. f. Bakt. u. Par. Bd. XVII.  
Fischel, *Ueber Morphologie und Biologie des Tuberkuloseerregers*. Wien 1893.

## SPIEGAZIONI DELLE FIGURE DELLA TAVOLA

Coltura del fegato di embrioni a 37° contenente forme sferiche del bacillo tubercolare. — Trasformazione della forma coccica del bacillo tubercolare nella regolare forma dello stesso bacillo. — Preparati fatti per strisciamento su vetrini, e colorati col violetto di genziana, e con vesuvina.

FIGURA I. — Fegato di embrione vivente di 20 giorni, proveniente da uovo innestato a principio dell'incubazione con  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli della tubercolosi aviaria. — *a*, cellule epatiche; *b*, forma coccica del bacillo. — Ingrandimento, oculare 4, obbiettiva immersione  $\frac{1}{12}$  Zeiss.

FIG. II. — Fegato dello stesso embrione tenuto per 36 ore in stufa. — *a*, massa amorfa della sostanza epatica; *b*, forma coccica del bacillo. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.

FIG. III. — Fegato dello stesso embrione tenuto in stufa per 66 ore. — *a*, sostanza amorfa del fegato; *b*, forma coccica del bacillo. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.

Siccome i preparati fatti dal fegato di embrione proveniente da uovo innestato all'inizio dell'incubazione si rassomigliano con quelli di fegato di embrione proveniente da uovo innestato a metà dell'incubazione, così si riportano le figure di questa seconda serie fino alla comparsa dei bacilli.

Coltura del fegato di embrione di 20 giorni innestato a metà dell'incubazione con  $\frac{1}{10}$  di cc. della solita soluzione di bacilli.

FIG. IV. — Massa amorfa del fegato prima di porla alla stufa. — *a*, sostanza epatica; *b*, forma coccica del bacillo. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.

FIG. V. — Fegato dello stesso embrione tenuto in stufa per 36 ore. — *a*, massa amorfa della sostanza epatica; *b*, forma coccica del bacillo. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.

FIG. VI. — Fegato dello stesso embrione tenuto in stufa per 62 ore. — *a*, massa amorfa della sostanza epatica; *b*, forma coccica del bacillo tubercolare. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.

FIG. VII. — Fegato dello stesso embrione tenuto alla stufa per 84 ore. — *a*, sostanza epatica amorfa; *b*, forma coccica del bacillo. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.

FIG. VIII. — Fegato dello stesso embrione tenuto in stufa per quattro giorni e mezzo. — *a*, sostanza amorfa del fegato; *b*, forma coccica del bacillo, che compare sotto forma di diplococco. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.

FIG. IX. — Fegato dello stesso embrione tenuto in stufa per cinque giorni e mezzo. — *a*, massa amorfa del fegato; *b*, forma coccica del bacillo, sotto l'aspetto di diplococco. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.

FIG. X. — Fegato dello stesso embrione tenuto per sette giorni e mezzo nella stufa. — *a*, massa amorfa del fegato; *b*, accumuli di forme cocciche del bacillo; *d*, disposizione delle forme cocciche sotto forma di catena di streptococco; *c*, compare il primo bacillo. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.

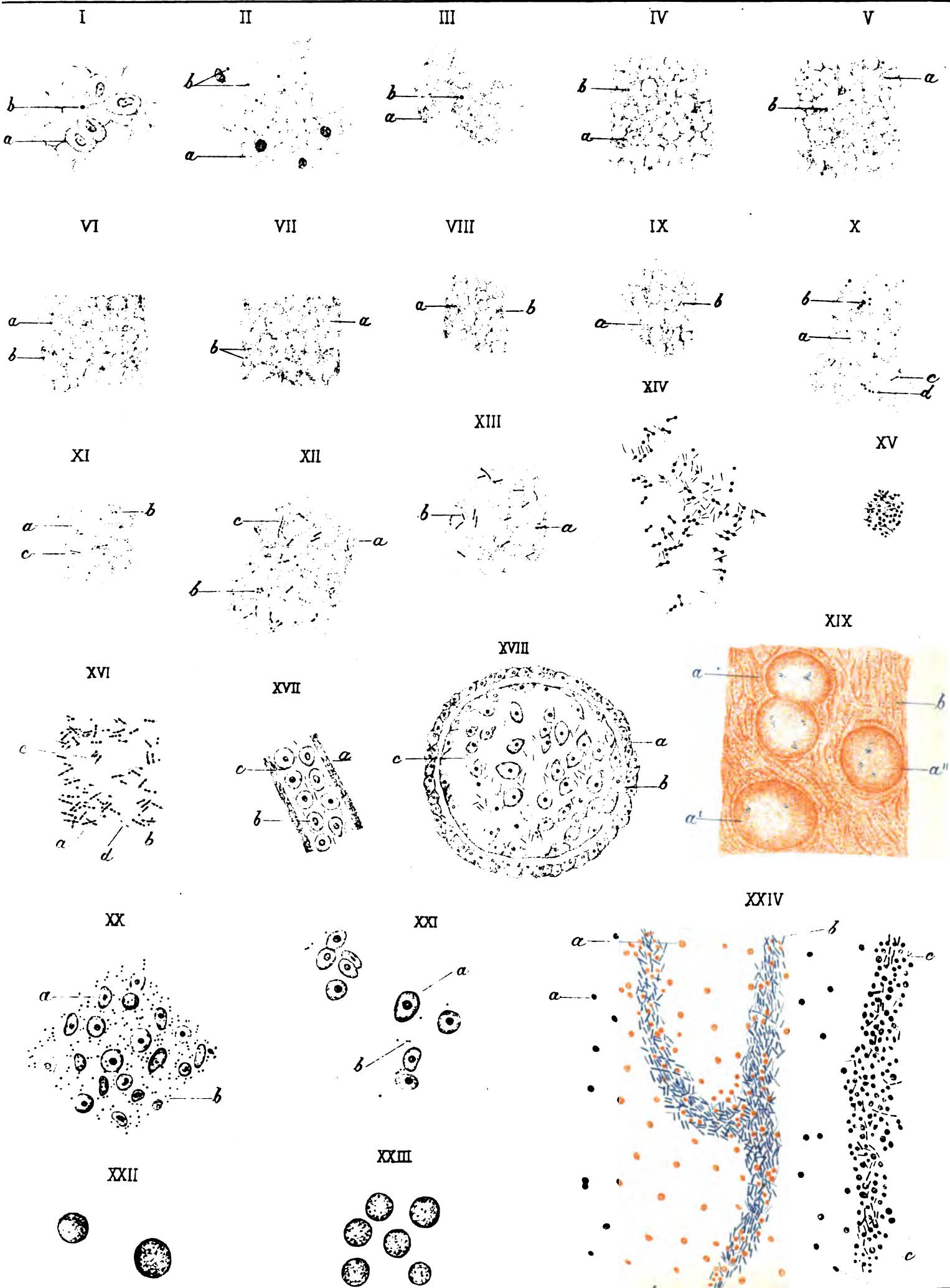
FIG. XI. — Fegato dello stesso embrione tenuto per otto giorni e mezzo in stufa. — *a*, sostanza amorfa del fegato; *b*, forma coccica del bacillo; *c*, comparsa dei bacilli.

FIG. XII. — Fegato dello stesso embrione tenuto alla stufa per nove giorni e mezzo. — *a*, massa amorfa della sostanza epatica; *b*, accumuli di forme cocciche; *c*, accumuli di bacilli.

FIG. XIII. — Fegato dello stesso embrione tenuto per undici giorni alla stufa. — *a*, sostanza amorfa del fegato; *b*, bacilli; scomparsa della forma coccica, e ciò avviene ancora per tutti i preparati fatti dallo stesso fegato nei giorni successivi.



- FIG. XIV. — Albumina di embrione vivente al sesto giorno dell'incubazione; si vedono bacilli tubercolari contenere una serie di forme cocciche, il bacillo è assottigliato, o meglio la sua membrana si vede assottigliata; alcune di queste forme cocciche sono agli estremi del bacillo, ed altre sono messe a forma di rosario sulla membrana assottigliata. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.
- FIG. XV. — Albumina di embrione di dodici giorni, uovo innestato a principio dell'incubazione. — Massa filamentosa fatta di bacilli tubercolari in distruzione, si contengono forme cocciche libere od ancora legate al bacillo in distruzione; le forme dei bacilli, o meglio delle loro capsule, si distruggono e si fondono fra loro, e ne risulta la massa irregolare filamentosa. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.
- FIG. XVI. — Contenuto dello stomaco di embrione vivente, innestato a metà dell'incubazione. — *a*, bacilli tubercolari fortemente granulosi, i granuli presentano l'aspetto di cocco, tra un granulo e l'altro si vede rarefatta la restante sostanza del bacillo; *b*, bacilli sottili con forme cocciche agli stessi ligate; *c*, bacilli sottilissimi con forme cocciche in distruzione; *d*, bacilli sottilissimi senza forme cocciche, i bacilli e la loro capsula vanno in atrofia. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.
- FIG. XVII. — Vase della vescica allantoide di embrione di 14 giorni d'incubazione, dopo sei ore dall'innesto del bacillo tubercolare nell'albumina. — *a*, parete del vase; *b*, corpuscoli rossi nucleati; *c*, bacilli fra i corpuscoli rossi. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.
- FIG. XVIII. — Nodulo tubercolare del fegato del pulcino di 30 giorni, nato da uovo innestato con  $\frac{1}{10}$  di cc. di soluzione di bacilli a principio dell'incubazione. — *a*, elementi cellulari linfoidi; *b*, cellule epitelioidi; *c*, bacilli tubercolari. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.
- FIG. XIX. — Fegato di pulcino di 42 giorni con tubercoli, il cui uovo fu innestato con  $\frac{1}{10}$  di cc. della soluzione di bacilli a principio dell'incubazione; i tubercoli sono numerosi e relativamente grossi. — *a a' a''*, tubercoli con bacilli colorati; *b*, tessuto epatico colorato in vesuvina. — Ingrand. ocul. 3, obb. A Zeiss.
- FIG. XX. — Contenuto dello stomaco di embrione di 17 giorni, proveniente da uovo innestato a principio dell'incubazione con  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura in brodo di bacillo del colera di pollo. — *a*, elementi epiteliali dello stomaco; *b*, bacilli impiccoliti, che prendono la forma di cocco. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.
- FIG. XXI. — Contenuto dello stomaco di un embrione di 15 giorni proveniente da uovo innestato a metà dell'incubazione con  $\frac{1}{10}$  di cc. della coltura in brodo del bacillo del colera di pollo. — *a*, elementi epiteliali dello stomaco; *b*, bacilli che conservano la loro forma, alcuni però con tendenza ad impicciolirsi e prendono la forma di cocco. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.
- FIG. XXII. — Leucociti dei vasi sanguigni del fegato di embrione di 16 giorni, proveniente da uovo innestato a principio dell'incubazione con  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura in brodo di bacilli del colera di pollo. — Nei leucociti si è trascurato di riprodurre il nucleo per meglio far vedere una quantità di forme cocciche risultanti dalla trasformazione del bacillo contenute negli stessi leucociti. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.
- FIG. XXIII. — Leucociti dei vasi sanguigni del fegato di embrione di 15 giorni, proveniente da uovo innestato a metà dell'incubazione con  $\frac{1}{10}$  di cc. di coltura in brodo di bacilli del colera di pollo. — Egualmente qui si è trascurato di riprodurre il nucleo dei leucociti per far vedere le forme cocciche della trasformazione del bacillo contenute negli stessi leucociti. — Ingrand. ocul. 4, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.
- FIG. XXIV. — Vasi sanguigni della vescica allantoide di un embrione morto a 12 giorni dell'incubazione, proveniente da uovo innestato con spore di carbonchio a principio dell'incubazione. — *a a' a''*, tessuto della vescica allantoide, in cui si vedono colorati i soli nuclei degli elementi cellulari; *b b'*, vase sanguigno trombosato da bacilli del carbonchio; *c c'*, vase sanguigno in cui si vedono i bacilli, più i nuclei dei corpuscoli rossi essendosi degli stessi colorato il solo nucleo. — Ingrand. ocul. 3, obb. immers.  $\frac{1}{12}$  Zeiss.





---

## RELAZIONE

letta a nome del Corrisp. NASINI (relatore), e a nome anche del Socio CIAMICIAN, nella seduta del 3 Novembre 1901, sulla Memoria dei dott. G. CARRARA e A. COPPADORO avente per titolo: *Sul punto di fusione e sul comportamento di alcune sostanze organiche a bassissima temperatura.*

Usando l'aria liquida come frigorifero e una pila termoelettrica di 12 elementi (ferro e argentana) gli autori hanno studiato le variazioni della temperatura nel passaggio dello stato solido al liquido per diverse sostanze alcool, solfuri e ioduri organici. Essi hanno costruito le curve colle deviazioni galvanometriche e i tempi: quando la sostanza fondeva regolarmente, la curva presenta un flesso corrispondente al punto di fusione, e così vennero determinati diversi nuovi punti di fusione e corretti alcuni già noti. Alcune sostanze però non presentano questo andamento nelle curve delle temperature, ma invece passano in modo continuo dallo stato solido a quello liquido senza che la curva mostri un flesso. Queste sostanze sono vetrose allo stato solido e il passaggio allo stato liquido avviene a traverso allo stato vischioso: per alcuni corpi, oltre questo stato vetroso, esiste anche quello cristallino; per altri gli autori non hanno potuto constatare che quello vetroso.

Gli autori mettono in rilievo un parallelismo che sembra esistere tra l'associazione molecolare dei liquidi a bassa temperatura e la capacità di presentarsi allo stato vetroso e vischioso: essi ammettono che per tali corpi, di mano in mano che la temperatura diminuisce, la molecola si vada facendo sempre più complessa sino a raggiungere una complessità tale da diventare una vera molecola colloidale.

Il lavoro contiene dei fatti nuovi e bene osservati, e porta un notevole contributo agli studi sulle sostanze a bassissime temperature. Proponiamo quindi che la Memoria sia inserita negli Atti accademici.

**Sul comportamento e sul punto di fusione  
di alcune sostanze organiche a bassissima temperatura.**

**Memoria di G. CARRARA e A. COPPADORO.**

---

La produzione di bassissime temperature su larga scala era fino a non molti anni fa un problema assai difficile a risolversi. All'infuori dei soliti miscugli frigoriferi e della evaporazione dei gas più facilmente liquefacibili come  $\text{NH}_3$ , —  $\text{CO}_2$ , —  $\text{SO}_2$ , ecc. con i quali alla pressione ordinaria si raggiungevano abbassamenti di temperatura diversi a seconda della pressione, ma nella migliore ipotesi aggirantisi attorno a  $-110^\circ$ , non si poteva disporre largamente di altri e più potenti mezzi frigoriferi. E sebbene la liquefazione dell'ossigeno e dell'azoto ecc. fosse conosciuta, le quantità che se ne ottenevano erano assai piccole, appena sufficienti per studi intorno alle costanti fisiche di questi gas liquefatti, ma non per servire essi stessi da frigoriferi su larga scala. Però con le macchine per la liquefazione dell'aria, che nel 1895 quasi contemporaneamente Hampson e Linde brevettarono, il problema si può considerare risolto. Come è noto, a seconda dei vari tipi di queste macchine, si hanno con maggiore o minore spesa e rapidità grandi quantità di aria liquida che alla pressione atmosferica bolle da  $-191^\circ.4$  e anche più sotto abbassando la pressione, arrivando fino a  $-205^\circ$  nel vuoto <sup>(1)</sup>.

Il nostro laboratorio venne, per la liberalità del Reale Istituto Veneto e del Ministro della Pubblica Istruzione, fornito di una splendida macchina tipo Hampson, la quale col consumo di 6 cavalli a vapore comincia dopo 7 minuti a darci aria liquida e ne fornisce circa 1 litro all'ora. L'aria così ottenuta si conserva per diverse ore in recipienti di vetro contornati di lana compressa, o nei noti tubi a doppia parete di Dewar nei quali fu praticato il vuoto.

Potendo così disporre di grandi quantità di questo potentissimo mezzo frigorifero, ci siamo proposti di fare uno studio sopra il comportamento di alcune sostanze e l'andamento di alcune reazioni a queste basse temperature.

Col presente lavoro comunichiamo i risultati delle prime ricerche fatte in questo indirizzo e a questo scopo.

**1. — Misura delle basse temperature.**

Una delle più importanti questioni che ci si è subito presentata, è stata quella della misura esatta di queste basse temperature. Perchè si comprende bene che non era possibile adoperare gli ordinari termometri che non danno valori attendibili,

<sup>(1)</sup> Olszewski, Compt. Rend. 99, pag. 184.

per il mercurio, dopo  $-38^{\circ}$  —  $-39^{\circ}$ ; per l'alcool dopo  $-70^{\circ}$  —  $-80^{\circ}$ ; per il toluolo dopo  $-80^{\circ}$  e anche questi solo in prima approssimazione.

Questo problema della determinazione delle basse temperature si è affacciato ai primi che si sono occupati della liquefazione dei gas e non fu subito risolto. Dapprima si ricorse a metodi indiretti, il Pictet per esempio <sup>(1)</sup> calcolava la temperatura di liquefazione dell'ossigeno per mezzo di una formola dedotta direttamente dalla teoria meccanica del calore applicata al cambiamento di stato, colla quale tracciava la curva delle tensioni massime corrispondenti alle temperature. Bisogna notare che allora si incontrava una grave difficoltà nelle piccolissime quantità di gas che potevano venir liquefatti.

Ulteriormente però perfezionandosi i metodi e le macchine, si poterono avere quantità tali di gas liquido che permisero l'impiego del termometro ad aria, o del termometro ad idrogeno, o in generale di un termometro a gas.

Poichè è l'idrogeno il gas che segue più regolarmente la legge dello stato gassoso, e che si avvicina, più degli altri, al gas normale, e infine perchè il suo punto di liquefazione è più basso che quello di tutti gli altri gas comuni, esso è stato scelto come sostanza termometrica, e il termometro con esso costruito si può dire che sia, per le basse temperature, il termometro campione. Esso può servire con esattezza anche per temperature inferiori a  $-200^{\circ}$  <sup>(2)</sup> e precisamente fino a  $-234.5^{\circ}$ , perchè un termometro a gas (qualunque questo sia) dà indicazioni esatte per temperature superiori alla temperatura critica del gas adoperato <sup>(3)</sup>, e questa per l'idrogeno è  $-234.5^{\circ}$ . Infatti confrontato col termometro ad elio <sup>(4)</sup>, il quale si liquefa a temperatura inferiore di quella dell'idrogeno (resta liquido ancora a  $-265^{\circ}$ ), dà risultati concordanti.

Ma però il termometro a idrogeno non dà indicazioni sicure che allorquando la temperatura del mezzo, che si esamina, rimanga costante per un tempo abbastanza lungo <sup>(5)</sup>; inoltre perchè le sue indicazioni sieno esatte è necessario che il bulbo sia di una capacità considerevole (non meno di 150 cc.) per rendere trascurabile l'errore derivante dal volume del tubo capillare, che si trova a temperatura diversa; e questa eccessiva grandezza dello strumento di misura riesce molto imbarazzante nella maggior parte delle ricerche a così basse temperature, e talvolta ne rende impossibile l'uso. Per cui con vantaggio ora si adoperano in sua sostituzione i termometri a resistenza elettrica o le pile termoelettriche.

I termometri a resistenza elettrica sono fondati sul fatto che esiste una relazione abbastanza semplice fra la resistenza presentata da un filo metallico e la temperatura. L. Callendar <sup>(6)</sup> determinò col ponte di Weststone le variazioni della resi-

<sup>(1)</sup> *Mémoire sur la liquéfaction de l'oxigène*, Genève. I. Sandoz, 1878, pag. 38. Tiré des Archives des Sciences de la Bibliothèque universelle.

<sup>(2)</sup> Holborn e Wien, Wied. Ann. 59, 1896, pag. 213.

<sup>(3)</sup> K. Olszewski, Beiblätter zu den Ann. der Phys. und Ch. X, 1886, pag. 679.

<sup>(4)</sup> K. Olszewski, Beibl. zu den Ann. der Phys. und Ch. XX, 1895, pag. 822.

<sup>(5)</sup> S. Wroblewski, Wied. Ann. 25, pag. 371, 1885, II.

<sup>(6)</sup> L. Callendar, Beiblätter XI, 1887, pag. 269.

stenza di una spirale di filo di platino purissimo, saldata entro il bulbo di un termometro ad aria, in modo da misurare le temperature contemporaneamente alle resistenze. Egli trovò che se si chiama con  $R_t$ ,  $R_1$ ,  $R_0$  le resistenze misurate a  $t^\circ$ ,  $100^\circ$  e  $0^\circ$  esiste la relazione

$$p_t = 100 \frac{R_t - R_0}{R_1 - R_0} ;$$

il valore di  $p_t$  è il valore che ora viene designato come *platino-temperatura* <sup>(1)</sup>; e in generale esso non è usato che per dedurre una quantità  $t$  ad esso legata dalla relazione:

$$t - p_t = \alpha t (t - 100) .$$

Però  $p_t$  differisce da  $t$  (che sarebbe la temperatura vera) soltanto di una quantità piccolissima, considerando resistenze di platino, poichè per  $\alpha$ , il Callendar trovò il valore medio di 0,000170. Questa differenza invece non è trascurabile per altri metalli, per cui ora, grazie anche ai lavori di E. H. Griffiths <sup>(2)</sup>, i termometri a resistenza sono costruiti in platino purissimo. Questi termometri trovarono subito la loro applicazione nella misura delle alte temperature e poco tempo dopo anche delle bassissime. Furono adoperati in moltissimi dei lavori di Dewar e Fleming sulle basse temperature, e i risultati da loro ottenuti furono soddisfacenti in certi limiti di temperatura, non però verso il punto di fusione dell'idrogeno, il quale non dista molto dallo zero assoluto ( $16^\circ$  a  $35$  mm.) <sup>(3)</sup>. Holborn e Wien <sup>(4)</sup> li paragonarono fino alla temperatura di ebollizione dell'aria liquida al termometro a idrogeno, e trovarono che la temperatura si lascia rappresentare, con sufficiente esattezza, come funzione della resistenza, da una equazione di secondo grado della forma:

$$t = -a + bw + cw^2$$

espressione generale, del cui tipo è quella data da Hamilton Dickson <sup>(5)</sup>, in seguito a speciali considerazioni, e che serve per un intervallo di 2000 gradi, cioè:

$$(R + a)^2 = p(t + b)$$

dove  $a$ ,  $b$ ,  $p$  sono tre costanti.

Però le ricerche di Holborn e Wien <sup>(6)</sup> fanno dare la preferenza alla pila termoelettrica, come strumento di misura delle basse temperature. Se due fili di differente metallo sono fra di loro saldati alle due estremità, è noto che tenendo le due

<sup>(1)</sup> V. la Memoria di C. Chree, *Nature*. July. 28, 1898, 58, pag. 304.

<sup>(2)</sup> La descrizione dell'apparecchio e il modo di graduazione è dato da E. H. Griffiths nella *Nature*, novembre 1895, pag. 39.

<sup>(3)</sup> Dewar, *Comptes Rendus*, 1894, 129, p. 431 e *Ann. de Ch. de Phys.* 1899, 18, pag. 145.

<sup>(4)</sup> Loc. cit., pag. 215 e segg.

<sup>(5)</sup> *Beiblätter*, XXIII, 1889, pag. 344.

<sup>(6)</sup> Loc. cit.

saldature a temperature differenti l'una dall'altra, si stabilisce fra esse una differenza di potenziale, che dà origine ad una corrente elettrica. La forza elettromotrice così sviluppata può essere ritenuta, se la differenza di temperatura non è molto grande, con molta approssimazione ad essa proporzionale:

$$E = c (t_2 - t_1)$$

e, nel caso che la resistenza del circuito rimanga costante, sarà proporzionale alla differenza di temperatura anche la intensità della corrente:

$$i = c_1 (t_2 - t_1) ;$$

per cui, se nel circuito introduciamo insieme con una resistenza, tale che quella della coppia termoelettrica sia trascurabile, un galvanometro a specchio, le deviazioni di questo essendo proporzionali alla intensità della corrente, saranno anche proporzionali alla forza elettromotrice e quindi alla differenza di temperatura fra le due saldature. Questo in poche parole è il principio su cui è fondata la determinazione della temperatura per mezzo della pila termoelettrica.

Esso fu utilizzato da S. Wroblewski <sup>(1)</sup> per la misura delle basse temperature: egli congiunse il termoelemento (rame-argentana) con un galvanometro a specchio aperiodico, di forte resistenza in modo che, essendo al suo confronto trascurabile la resistenza del circuito, le indicazioni galvanometriche si potevano ritenere direttamente proporzionali alla forza elettromotrice generata dalla differenza di temperatura alle due saldature (una delle quali veniva sempre tenuta a 0° nel ghiaccio fondente). Quindi stabilita una volta la relazione fra la temperatura e la forza elettromotrice, si aveva un mezzo per misurare la temperatura. Il campionamento di tale coppia fu fatto per mezzo di quattro temperature determinate col termometro a idrogeno: punto di ebollizione dell'acqua, punto di fusione del ghiaccio, punto di ebollizione dell'etilene e dell'azoto alla pressione atmosferica; e la relazione collegante la temperatura  $\theta$  alle deviazioni  $w$  del galvanometro lette sulla scala fu da lui espressa per mezzo di una formola d'interpolazione di 3° grado:

$$\theta = aw + bw^2 + cw^3 .$$

Il campionamento della pila termoelettrica fu fatta in modo diverso da Holborn e Wien <sup>(2)</sup>; essi confrontarono a basse temperature il termometro a idrogeno con un termoelemento ferro costantana, determinando direttamente la forza elettromotrice, col metodo a compensazione, in microvolt; e quindi essi esprimono la temperatura  $t$  direttamente in funzione della forza elettromotrice  $x$ , espressa in microvolt, per mezzo di una equazione empirica di 2° grado:

$$t = ax + bx^2$$

<sup>(1)</sup> Wied. Ann. 25, 1885, pag. 371.

<sup>(2)</sup> Loc. cit.



ricavata da due note temperature: quella di sublimazione del miscuglio di anidride carbonica solida e alcool e quella di ebollizione dell'aria. Questo procedimento non è però ritenuto del tutto esatto da A. Ladenburg e C. Krügel <sup>(1)</sup>, perchè non è in alcun modo stabilito che la temperatura sia una funzione di 2° grado del numero dei volt della corrente termoelettrica che le corrisponde, tanto più che il secondo termine della equazione di Holborn e Wien può ascendere persino a 40°. Essi affermano, che immaginando che la temperatura si sviluppi secondo le potenze crescenti di  $x$ , non si può arrestare la serie che allorquando i suoi termini cominciano a diventare molto piccoli in confronto degli altri. Per questa ragione tre furono le temperature, fissate col termometro a idrogeno, per mezzo delle quali campionarono la loro pila termoelettrica: punto d'ebollizione dell'aria liquida, punto di ebollizione dell'etilene e punto di sublimazione del miscuglio di anidride carbonica solida ed alcool assoluto. L'esattezza dell'equazione cubica così ottenuta (in cui  $x$  esprime i millivolt):

$$t = ax + bx^2 + cx^3$$

fu controllata determinando per mezzo del termoelemento un quarto punto: quello di fusione dell'etere, già antecedentemente fissato col termometro a idrogeno, e la coincidenza fu soddisfacente.

La pila termoelettrica è uno strumento di facile costruzione, il suo campionamento non presenta grandissime difficoltà, le sue indicazioni servono con esattezza; per queste ragioni fu adottata nel nostro lavoro: l'usare un termometro a idrogeno sarebbe stato molto incomodo e talvolta anche impossibile, dato il volume così grande del suo bulbo, in confronto del volume di liquido che si può avere a disposizione.

## 2. — Determinazione dei punti di fusione.

La pila termoelettrica da noi costruita in laboratorio era formata di dodici coppie ferro-argentana, costituite di filo metallico del diametro di circa 0,8 mm., rivestito con leggera carta pergamenata; la pila così ottenuta, lunga circa 60 cm., venne tutta avvolta con filo di seta, in modo però da lasciar scoperte le estremità delle saldature, le quali erano accuratamente isolate l'una dall'altra. In tal modo il suo spessore non era più grande di quello di un termometro a mercurio. Fu fissata su apposito sostegno: le due estremità dei fili liberi furono saldate a due serrafili, per mezzo dei quali venne introdotto in circuito, insieme ad un commutatore, un sensibile galvanometro a specchio di Wiedemann <sup>(2)</sup> di forte resistenza, in modo che la resistenza del circuito fosse trascurabile in suo confronto: così che si potè, senza tema d'errore, ritenere le deviazioni proporzionali alla forza elettromotrice.

<sup>(1)</sup> Berichte der deut. Ch. Gesell. zu Berl. XXXII 2, 1899, pag. 1818.

<sup>(2)</sup> Il suo coefficiente di riduzione era (colla scala a distanza di m. 2,50) di  $2,186 \times 10^{-6}$  Amp. per 1 cm. della scala.

La relazione fra la temperatura e la forza elettromotrice nel nostro strumento fu determinata sia direttamente che indirettamente; direttamente si misurava, col metodo a compensazione per mezzo di una Daniell campione, il numero di microvolt, indirettamente si notavano le deviazioni del galvanometro, tenendo sempre una delle branche, circondata da un tubo di vetro chiuso in fondo, a 0° nel ghiaccio fondente, e l'altra immergendola nel bagno di temperatura nota. Il campionamento della pila fu fatto sia sopra 0° che sotto 0°, servendosi delle cinque temperature seguenti:

1 <sup>a</sup> . Punto di ebollizione dell'acqua . . . . .	=	99°,67
2 <sup>a</sup> . Punto di ebollizione dell'acetone . . . . .	=	56°,95
3 <sup>a</sup> . Punto di sublimazione del miscuglio di anidride carbonica solida e alcool assoluto . . . . .	=	— 77°,5
4 <sup>a</sup> . Punto di fusione dell'etere . . . . .	=	— 113°,1
5 <sup>a</sup> . Punto di ebollizione dell'ossigeno con piccole quantità di azoto . . . . .	=	— 184°,1

Nelle due prime la branca della pila termoelettrica veniva tenuta nel vapore. I valori della 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> sono quelli dati recentissimamente da A. Ladenburg e C. Krügel (<sup>1</sup>), e ci sembrano i più attendibili. L'ossigeno impuro d'azoto fu ottenuto lasciando evaporare l'aria liquida fino ad ottenere un decimo del suo volume: in tal modo si ottiene una temperatura quasi perfettamente costante, il che noi pure abbiamo constatato ripetutamente, il cui valore medio è 184°,1 (<sup>2</sup>).

Le deviazioni galvanometriche in centimetri della scala, la quale trovavasi a m. 2,50 dallo specchio del galvanometro, e i microvolt, misurati direttamente, corrispondenti a queste cinque temperature, furono:

Temperatura	Deviaz. in cm.	Microvolt
+ 99°,67	+ 26,40	+ 29340
+ 56°,95	+ 15,41	+ 16790
— 77°,5	— 20,98	— 22190
— 113°,1	— 29,50	— 31220
— 184°,1	— 48,08	— 45500

Ma nel corso delle nostre ricerche, i valori a cui ci attenemmo furono soltanto quelli delle deviazioni del galvanometro, per la ragione che i calcoli per determinare le temperature riescono molto più semplici, mentre il procedimento di misurare i microvolt avrebbe dato i medesimi risultati, come alcune esperienze ci dimostrarono.

(<sup>1</sup>) Berichte XXXIII, 1. 1900, pag. 637.

(<sup>2</sup>) S. Wroblewski, l. c., Holborn e Wien, l. c.

La relazione fra la temperatura e le deviazioni del galvanometro si lasciano rappresentare graficamente dalla seguente curva (fig. 1), sulle ascisse della quale sono tracciate le temperature  $t$ , e sulle ordinate le derivazioni  $d$  in cm. della scala.

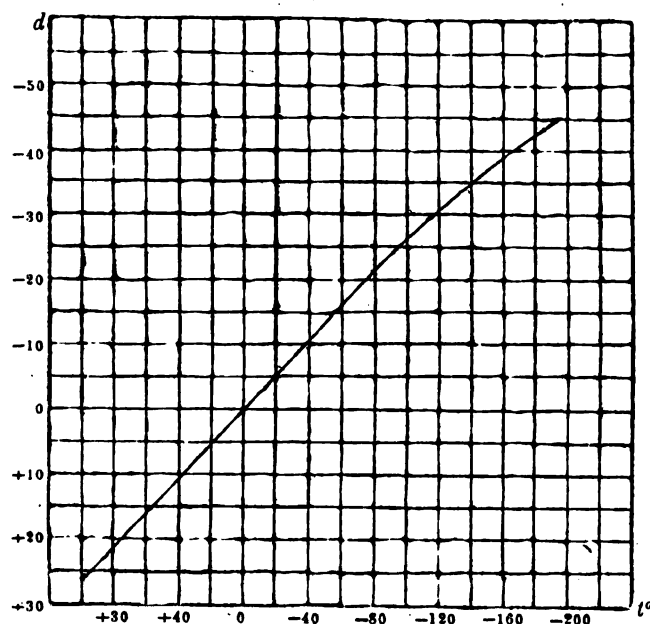


FIG. 1.

I valori però di cui noi ci servimmo per la determinazione delle basse temperature furono soltanto quelli sotto  $0^\circ$ , cioè:

$t$	$d$
— $77^\circ,5$	— $20,93$
— $113^\circ,1$	— $29,50$
— $181^\circ,4$	— $43,08$

Per mezzo di questi stabilimmo una formula d'interpolazione di  $3^\circ$  grado, esprimente la relazione fra la temperatura e le deviazioni in cm. della scala; ponendo:

$$- 77^\circ,5 = (- 20,93 A) + (- \overline{20,93}^2 B) + (- \overline{20,93}^3 C)$$

$$- 113^\circ,1 = (- 29,50 A) + (- \overline{29,50}^2 B) + (- \overline{29,50}^3 C)$$

$$- 184^\circ,1 = (- 43,08 A) + (- \overline{43,08}^2 B) + (- \overline{43,08}^3 C)$$

da questo sistema di equazioni si ricavò il valore dei tre coefficienti della formula cercata, la quale risultò:

$$t^\circ = - 3,8584 d + 0,023566 d^2 - 0,000770646 d^3.$$

La sufficiente esattezza della medesima fu controllata determinando il punto di fusione del toluolo e dell'alcool etilico; per temperatura di fusione del primo, Ladenburg

e Krügel <sup>(1)</sup> avevano ottenuto — 93°,2, per quella del secondo — 111°,8: a noi risultò rispettivamente — 93°,7 e — 112°,0. È inutile inoltre procedere nello sviluppo della serie, esprimente la relazione fra  $t$  e  $d$ , oltre il termine di terzo grado, perchè una formula d'interpolazione di quarto grado dà gli stessi risultati; infatti, se la si costruisce prendendo un quarto punto noto, quello di fusione del toluolo, che è — 93°,2, secondo Ladenburg e Krügel, a cui corrisponde nelle nostre ricerche  $d = -25,00$ , si ottiene:

$$t^{\circ} = -5,7024 d + 0,21697 d^2 - 0,0072527 d^3 + 0,000069329 d^4.$$

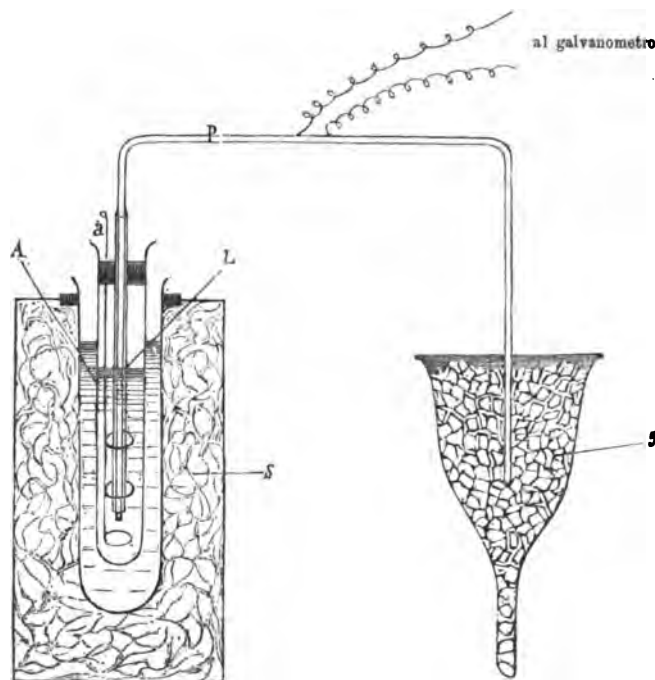


FIG. 2.

Calcolando, secondo quest'ultima, il punto di fusione dell'alcool etilico, per il quale  $d = -29,25$ , si ottiene — 111°,9, mentre colla precedente di terzo grado si ottiene — 112°; una differenza così piccola non è tale da far preferire la formula più complessa a quella più semplice.

Preparato lo strumento per la misura delle temperature, la determinazione del punto di fusione si riduce a determinare la deviazione galvanometrica corrispondente. Il metodo usato fu il seguente: in una provetta a grosse pareti, lunga circa 18 cm. e del diametro di 3 cm. circa, venivano introdotti da 20 a 25 cc. del liquido da esaminare: indi essa veniva chiusa con un tappo a due fori; per uno di questi passava una delle branche della pila, la quale branca era contenuta in un tubo di vetro,

(<sup>1</sup>) Berichte XXXII, 1, 1900, pag. 637.

aperto anche in basso, che le rimaneva aderente: e veniva immersa nel liquido fino a 3-4 cm. dal fondo; per l'altro foro passava l'estremità di un agitatore circolare di platino. Il liquido veniva raffreddato fortemente molto al di sotto del suo punto di congelamento, o mediante l'aria liquida, o per mezzo del miscuglio di anidride carbonica solida ed etere; il recipiente in cui questi mezzi frigoriferi venivano mantenuti intorno al liquido da raffreddare, era costituito di una grande provetta del diametro di circa 6 cm. e lunga circa 23 cm., protetta dall'irradiazione del calore esterno da una strato spesso e grosso di lana secca, che le veniva tenuto aderente mediante un involucro cilindrico di latta ermeticamente chiuso e saldato. L'altra branca della pila veniva tenuta costantemente a 0° nel ghiaccio in fusione. L'insieme può essere rappresentato dalla fig. 2 (pag. 187) (*P*, pila termoelettrica; *G*, ghiaccio; *L*, liquido in esame; *a*, agitatore; *A*, aria liquida o anidride carbonica; *S*, strato coibente di lana).

Quando la sostanza era solidificata perfettamente, veniva raffreddata ancora molto sotto il suo punto di fusione, allora veniva tolto il recipiente coll'aria liquida, e sostituito con un altro simile, vuoto, precedentemente raffreddato, e lo spazio fra questo e la provetta contenente il liquido solidificato veniva riempito con del cotone. In tal modo, molto lentamente, per effetto del calore esterno, la temperatura saliva, e si poteva con facilità determinare il punto di fusione; infatti dapprima la deviazione del galvanometro andava gradatamente diminuendo: quando il liquido fondeva, essa rimaneva costante per un certo tempo, poichè si manteneva costante la temperatura con una continua agitazione: indi continuava a diminuire. Per avere con esattezza il punto in cui la deviazione rimaneva costante, si costruì per ogni esperienza una curva, ponendo sulle ascisse il tempo in minuti e sulle ordinate le corrispondenti deviazioni del galvanometro. Per esempio:

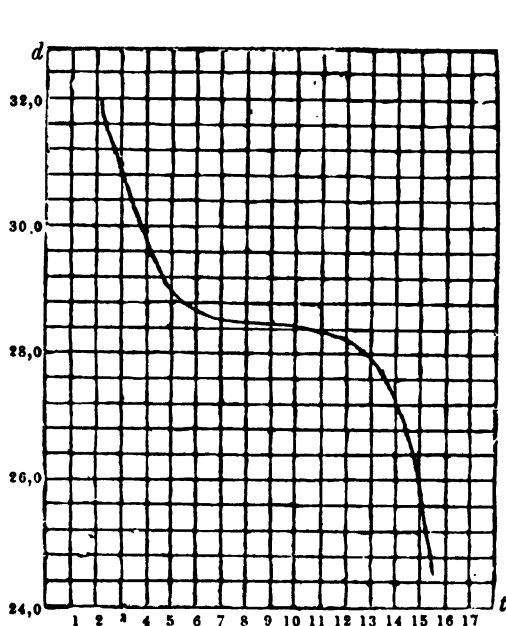


Fig. 3.

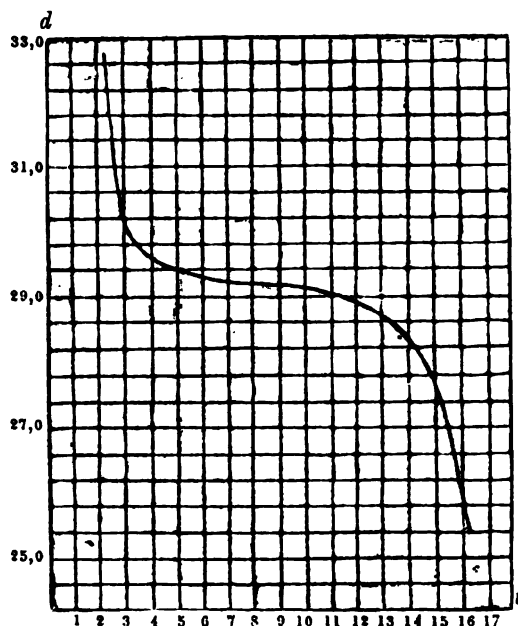


Fig. 4.

Per ogni liquido furono fatte almeno tre serie di esperienze con le relative curve e dei risultati di esse si prese la media: per alcune sostanze la temperatura, pur diminuendo lentamente, non si arrestava al punto di fusione; in tal caso si circondava la provetta contenente la sostanza con un'altra contenente dell'etere e si raffreddava tutto insieme, in modo che durante il successivo riscaldamento tale manicotto impediva che il calore esterno si comunicasse troppo rapidamente, e così si poté in alcuni casi giungere ad ottenere la costanza di temperatura al punto di fusione. È necessario inoltre, notiamo, per ottenere questa costanza, che la quantità di liquido che si adopera sia non troppo piccola, nelle condizioni da noi sperimentate non doveva essere minore di 25 cc.

Le sostanze esaminate, purificate nel miglior modo possibile, furono le seguenti:

1. <i>Etere etilico</i> . . . . .	Bolliva a	34°,9	alla pressione corr. di 759,6 mm.
2. <i>Alcool metilico</i> . . . . .	"	66°	" " 754,6 "
peso specifico $d_4^{24} = 0,7923$ .			
3. <i>Alcool etilico</i> . . . . .	"	78°	" " 758 "
peso specifico $d_4^{14,2} = 0,79425$ .			
4. <i>Alcool propilico normale</i> . . .	"	96°,5	" " 757 "
5. <i>Alcool isopropilico</i> . . . . .	"	81°,5	" " 759 "
6. <i>Alcool butilico normale</i> . . .	"	116°,7	" " 758,7 "
7. <i>Alcool isobutilico</i> . . . . .	"	108°,5	" " 758,6 "
8. <i>Alcool amilico di fermentazione</i> .	"	128-129°	" " 759 "
9. <i>Alcool etilico normale</i> . . .	"	175°	" " 756 "
10. <i>Alcool ottilico normale</i> . . .	"	194°,5	" " 758,3 "
11. <i>Alcool allilico</i> . . . . .	"	96°,3	" " 757 "
12. <i>Solfidrato di metile</i> . . . . .	"	20°	
13. <i>Solfidrato di etile</i> . . . . .	"	37°	" " 759,2 "
peso specifico $d_4^{21} = 0,8380$ .			
14. <i>Solfuro di metile</i> . . . . .	"	38°	" " 760 "
peso specifico $d_4^{21} = 0,8458$ .			
15. <i>Solfuro di etile</i> . . . . .	"	92°	" " 758,5 "
peso specifico $d_4^{21} = 0,8364$ .			
16. <i>Solfuro di metil-etile</i> . . . . .	"	66°	" " 760 "
peso specifico $d_4^{21} = 0,8369$ .			
17. <i>Joduro di metile</i> . . . . .	"	43°	" " 758,5 "
18. <i>Joduro di etile</i> . . . . .	"	72°,3	" " 759,1 "
19. <i>Joduro di propile normale</i> . .	"	101°,7	" " 761 "
20. <i>Toluolo</i> . . . . .	"	109°,2	" " 759,7 "
21. <i>Solfuro di carbonio</i> . . . . .	"	46°	" " 759,8 "
22. <i>Cloriformio</i> . . . . .	"	62°	" " 759,6 "

Di alcune di queste sostanze esistono già determinazioni del punto di fusione, fatte da diversi sperimentatori; ma poichè esse sono fra loro discordanti, ci parve utile ripeterle e in qualche caso anche i nostri valori sono differenti da quelli già trovati.

Alcune delle sostanze esaminate congelavano cristalline e allora la determinazione del punto di fusione non presentò nessuna incertezza; altre, e queste furono gli alcoli, durante il raffreddamento diventavano vischiose e congelavano vetrose, e viceversa durante il riscaldamento, passavano dallo stato vetroso al vischioso; ma in questo caso la temperatura non si lasciava determinare con esattezza perchè non rimaneva mai costante, e quella che noi diamo con approssimazione fu ottenuta sondando coll'agitatore, ed è la media di numerose esperienze. Alcuni poi di questi alcoli si presentarono tanto allo stato cristallino che vetroso, e noi determinammo i due distinti punti di fusione.

Nella seguente tabella riportiamo tutti i valori ottenuti, aggiungendo di fianco i numeri trovati precedentemente da altri sperimentatori.

SOSTANZA	FORMULA	MODIFICAZIONE				PUNTO DI FUSIONE SECONDO ALTRI SPERIMENTATORI
		CRISTALLINA		VETROSA		
		Deviazione galvano- metrica	Punto di fusione	Deviazione galvano- metrica	Punto di fusione	
Alcool metilico . . . . .	CH <sub>3</sub> .OH	Centim. — 25,05	— 94,0	Centim. — 32,5	— 127°	— 98° 9 (Ladenburg e Krügel) <sup>(1)</sup>
Alcool etilico . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .OH	— 29,25	— 112,0	— 31,0	— 121	— 111° 8 (Ladenburg e Krügel) <sup>(1)</sup> — 180 (Ramsay e Joung) <sup>(2)</sup>
Alcool propilico normale . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .OH	— 23,03	— 85,8	— 31,3	— 122	
Alcool isopropilico . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CH.OH	— 21,54	— 79,9	— 28,3	— 108	
Alcool butilico normale . . . . .	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .OH			— 30,4	— 117,2	— 134° punto di congelamento (Olszewski) <sup>(3)</sup>
Alcool isobutilico . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CH.CH <sub>2</sub> .OH					
Alcool amilico di fermentazione . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .CH.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .OH	— 9,86	— 96,5			
Alcool etilico normale . . . . .	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .OH	— 4,75	— 17,9	— 33,0	— 129	
Alcool ottilico normale . . . . .	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .OH					
Alcool alilico . . . . .	CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> .OH					
Solfidrato di metile . . . . .	CH <sub>3</sub> .SH	— 33,23	— 130,5			
Solfidrato di etile . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .SH	— 36,02	— 144,4			
Solfuro di metile . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .S	— 22,38	— 83,2			
Solfuro di etile . . . . .	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> .S	— 26,37	— 99,5			
Solfuro di metil- etile . . . . .	CH <sub>3</sub> .S.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	— 27,62	— 104,8			
Joduro di metile . . . . .	CH <sub>3</sub> .I	— 17,21	— 63,4			
Joduro di etile . . . . .	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> .I	— 27,66	— 105,0			— 118° (Schneider) <sup>(4)</sup> , — 110° 6. — 131° 1 (L. e K) <sup>(1)</sup>
Joduro di propile normale . . . . .	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> .I	— 25,97	— 97,8			— 102° (Holborn e Wien) <sup>(5)</sup> — 93° 2 (L. e K) <sup>(1)</sup>
Toluolo . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>3</sub>	— 25,00	— 93,7			— 112° 8 (Holb. e Wien) <sup>(5)</sup> , — 110° Wrob. e Olsz.) <sup>(6)</sup>
Solfuro di carbonio . . . . .	CS <sub>2</sub>	— 28,49	— 108,6			— 70° (Berthelot) <sup>(7)</sup> , — 62° (E. Haase) <sup>(8)</sup>
Cloroformio . . . . .	CHCl <sub>3</sub>	— 16,90	— 62,2			

<sup>(1)</sup> Berichte. XXXIII, 1, 1900, pag. 637.

<sup>(2)</sup> Hardin — Traube — Verflüssigung der Gase — (Stuttgart Enke 1900) pag. 168.

<sup>(3)</sup> Centr. Blatt. 1884, pag. 449. — Monatsh. für. Ch. 5. 127-8. 1884.

<sup>(4)</sup> Zeitsch. für phys. Ch. XXII. 1897, pag. 225.

<sup>(5)</sup> Loco citato.

<sup>(6)</sup> Centr. Blatt. 1883, pag. 306.

<sup>(7)</sup> Nei trattati come punto di fusione del cloroformio si trova — 70°, determinato da Berthelot [Ann. chim. phys. (5), 14, 441] con termometro ad aria, usando come miscuglio frigorifero la miscela di anidride carbonica solida ed etere; questo dato è evidentemente errato, perchè anche E. Haase trovò — 62°.

<sup>(8)</sup> Berichte. XXVI. 1893, pag. 1052.



Uno dei fatti più interessanti, che ebbimo campo di confermare è, come abbiamo visto, il diverso comportamento che molte sostanze presentano durante il congelamento e durante la fusione. Già S. Wroblewski e K. Olzewski <sup>(1)</sup> avevano nel 1883 osservato che l'alcool etilico diventa a — 129° denso come olio, e congela a — 130°,5 in una sostanza bianca; e in seguito E. Haase <sup>(2)</sup>, usando come mezzo frigorifero l'anidride carbonica solida, ottenne liquidi densi, ma ancora limpidi a — 75° gli eteri amilici degli acidi formico, acetico e valerico, quest'ultimo poi si rapprendeva in una massa gelatinosa; gelatinosi trasparenti diventavano anche l'anisolo e il fenetolo. Dewar <sup>(3)</sup> poi, avendo fatto, durante i suoi studi sull'aria liquida, alcune determinazioni di punti di fusione di sostanze organiche, dice che queste possono dividersi in due classi: quelle che solidificano cristalline e quelle che solidificano vetrose; fra le prime, p. es. il solfuro di carbonio, il tetracloruro di carbonio, l'alcool metilico ecc.; fra le seconde l'alcool etilico, l'amilico, l'olio di trementina, il nitrato d'etile, la chinolina, la picolina; queste ultime quattro invece furono ottenute cristalline da B. v. Schneider <sup>(4)</sup> che ne determinò esattamente il punto di fusione. Però anch'egli si trovò di fronte ad altri liquidi dei quali, poichè solidificavano vitrei, non potè dare che il limite superiore al quale non sono ancora solidi (— 80°): essi sono l'etere dimetilico dell'acido malonico, l'etere dimetilico e dietilico dell'acido pirotartrico, l'etere etilico dell'acido butirrico, l'isolfocianuro d'allile, la metilanilina, l'etilanilina. Un comportamento analogo trovarono Holborn e Wien <sup>(5)</sup> per l'amilene, il quale alla temperatura dell'aria bollente si presenta come una massa viscoso-liquida, e per gli alcool: anzi per questi ultimi è interessante ciò che dicono R. Abegg e W. Seitz nel loro lavoro sulla *Costante dielettrica e cambiamento dello stato d'aggregazione degli alcool a molto basse temperature* <sup>(6)</sup>. Essi osservarono che l'alcool metilico soltanto rimane facilmente mobile fino al suo punto di congelamento: spesso gli alcool già densi congelarono sotto le loro temperature di congelamento o si separavano alcuni cristalli, e in taluni casi accadde che immergendo direttamente il recipiente nell'aria liquida riuscivano a sovraraffreddarli abbastanza sotto il punto di congelamento. Notano poi che « il passaggio per gli alcool più elevati, dall'etilico incluso all'insù (esaminarono il metilico, etilico, propilico, isobutilico, amilico), dallo stato liquido allo stato solido amorfo vetroso, avviene ad occhio del tutto continuatamente ». Raffreddando per parecchio tempo e fortemente coll'aria liquida l'alcool isobutilico, avvenne che « la modificazione solida vetrosa passò improvvisamente con forte scricchiolio in una nevososa cristallina (con distinte druse di cristalli). Per l'alcool etilico avvenne il contrario: riscaldando la modificazione solida vetrosa, la quale era stata prima fortemente raffreddata, essa si trasformò nella cristallina ». Confermano ciò le esperienze di La-

<sup>(1)</sup> Centr. Blatt. 1883, pag. 305; Compt. Rend. 96, 1140-42 [16] aprile.

<sup>(2)</sup> Berichte der deuts. Ch. Gesell. 26, pag. 1052, 1893.

<sup>(3)</sup> Beiblätter zu den Ann. Ch. und Phys. XIX, 1895, pag. 555; Roy. Inst. of Great. Brit. Jan. 19, 1894, 13 pagg.

<sup>(4)</sup> Zeitschr. für phys. Ch. XXII, 1897, pag. 225.

<sup>(5)</sup> Loco citato.

<sup>(6)</sup> Zeitschr. für phys. Ch. XXIX, 1899, pag. 242.

denburg e Krügel <sup>(1)</sup> secondo i quali: l'alcool etilico al 100 % nell'aria liquida si trasformò dapprima in una sostanza trasparente amorfa, la quale però per lentissimo riscaldamento dapprima diventò liquida viscosa, ma in seguito opaca e cristallina: essi determinarono per questo stato il punto di fusione, che noi precedentemente abbiamo riportato.

Le nostre osservazioni sugli alcool sono le seguenti:

1) L'alcool metilico non presenta alcuna differenza dalle altre sostanze che congelano cristalline; esso si mantiene perfettamente liquido fino al punto in cui solidifica bianco cristallino; e parimenti fonde e passa nettamente dallo stato solido al liquido.

2) L'alcool etilico per il raffreddamento diventa sempre più vischioso e quindi solidifica in una massa amorfa incolore trasparente; raffreddando questa modificazione vetrosa fino a circa  $-180^{\circ}$ , essa verso  $-150^{\circ}$  con forte scricchiolio si trasformò nella modificazione cristallina, la quale fuse regolarmente, passando allo stato liquido senza ritornare viscosa.

3) L'alcool propilico normale diventa dapprima vischioso e infine congela vetroso; sebbene raffreddata fino a circa  $-170^{\circ}$ , la modificazione vetrosa non mutò; non cambiò neppure per lentissime riscaldamento, ma passò insensibilmente allo stato vischioso e poi al liquido.

Il punto di passaggio non è percepibile dallo studio della curva di fusione (il che avviene in tutti i casi in cui una sostanza passa dallo stato vetroso al vischioso); come si può vedere dal seguente diagramma:

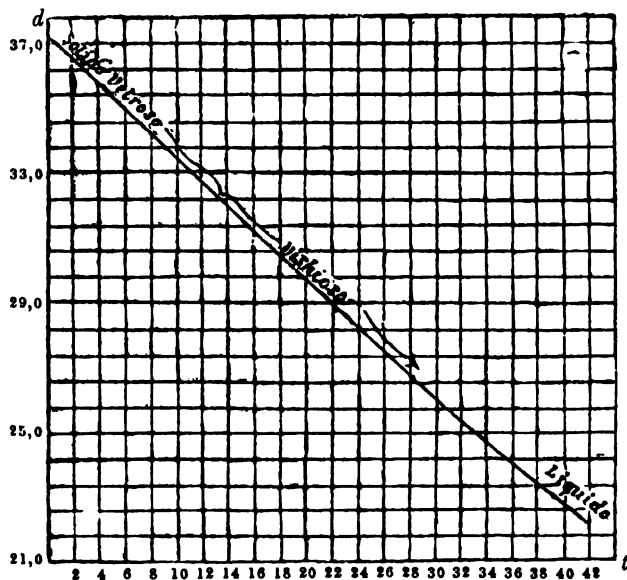


FIG. 5. — Curva di fusione dell'alcool propilico normale.

Il punto di passaggio fra questi due stati, abbiamo detto che si cercò d'identificarlo empiricamente sondando coll'agitatore; il punto in cui l'agitatore, il quale era

<sup>(1)</sup> Berichte XXXII, 2, 1899, pag. 1818.

rimasto preso dal liquido congelato, cominciò a muoversi nell'alcool propilico vischioso, corrisponderebbe a circa  $-127^{\circ}$  ( $d = -32,35, -32,60$ ).

4) L'alcool isopropilico diventa vischioso, poi solido vitreo e questa modificazione si mantiene anche per raffreddamento fino a circa  $-170^{\circ}$ ; se il riscaldamento di questo alcool avviene relativamente presto, esso da vetroso ritorna vischioso e quindi liquido; se invece il riscaldamento vien fatto più lentamente, si osserva il passaggio della modificazione vetrosa in vischiosa, ma giunti a un certo punto quest'ultima si solidifica di nuovo con un forte scricchiolio in una forma cristallina, la quale poi fonde regolarmente. Il cambiamento da vetroso in vischioso avviene insensibilmente (fig. 6) verso  $-121^{\circ}$  in tutti e due i casi; il passaggio dal vischioso al cristallino è a circa  $-98^{\circ}$ ; il cristallino fonde a  $-85^{\circ},8$ .

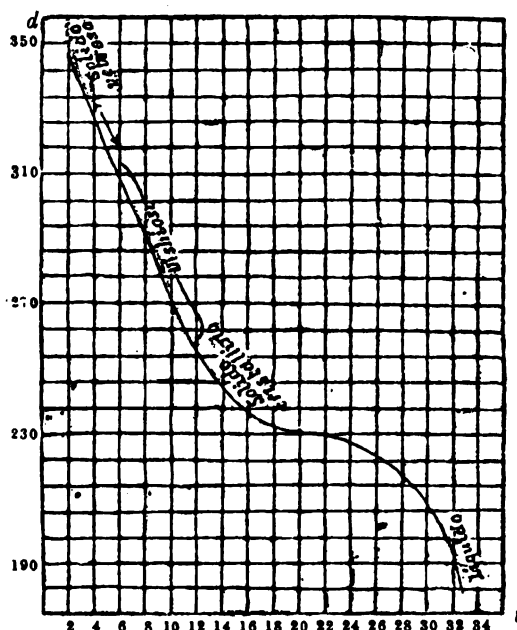


FIG. 6. — Curva di fusione dell'alcool isopropilico.

5) L'alcool butilico normale presenta un analogo comportamento nella fusione: passa dallo stato vetroso al vischioso verso  $-122^{\circ}$ ; da vischioso diventa solido cristallino verso  $-94^{\circ}$ ; quest'ultimo fonde a  $-79^{\circ},9$ .

6) L'alcool isobutilico non si arrivò mai ad ottenerlo cristallino, benchè così l'abbiano ottenuto Abegg e Seitz (<sup>1</sup>).

7) Dell'alcool amilico di fermentazione non si ottenne che la modificazione vetrosa.

8) L'alcool etilico normale congela, senza diventare vischioso, in una massa bianca cristallina.

9) L'alcool ottilico normale diventa cristallino come il precedente. Questi due ultimi furono congelati per mezzo del miscuglio di anidride carbonica solida ed etere.

(<sup>1</sup>) Loco citato.

10) L'alcool allilico assume la consistenza vischiosa e poi diventa vetroso; non lo si poté ottenere cristallino.

Una spiegazione del fenomeno, cioè della viscosità che gli alcool e altre sostanze, cui abbiamo precedentemente accennato, assumono per effetto dell'abbassamento di temperatura, non fu ancora data. E. Haase (<sup>1</sup>), poichè non disponeva di mezzi che dessero un raffreddamento inferiore agli 80° sotto lo zero, suppose che tali sostanze si trovassero in uno stato di soprafusione e che quindi una volta congelate potessero fondere anche sopra — 75°.

E in parte non erra nella sua ipotesi, poichè lo Schneider (<sup>2</sup>) poté constatare che l'anetolo e il fenetolo, ottenuti dall'Haase viscosi e non congelati, fondavano, se solidificati a temperatura molto bassa per mezzo dell'aria liquida, l'uno a — 37°8, l'altro a — 33°5. Lo Schneider poi critica il Dewar per aver ottenuto alcune sostanze sotto la forma vetrosa, dicendo che doveva aver sperimentato su prodotti impuri; non sembra a noi che questa sia un'obiezione sufficiente a spiegare il fatto, il quale sussiste anche per sostanze perfettamente pure, tanto che lo stesso critico ne ebbe la prova nelle sue stesse ricerche.

Lo stato speciale che assumono gli alcool diventando vischiosi e solidi vetrosi, è perfettamente analogo a quello di una sostanza colloidale, anzi tutto fa ritenere che in quelle condizioni sieno da considerarsi dei veri colloidi dei quali hanno tutti i caratteri.

Questo comportamento degli alcool è certamente legato all'associazione molecolare dei liquidi. Qualunque sia l'ipotesi che si voglia fare sopra la costituzione dei colloidi, non si può negar loro una complessità molecolare maggiore di quella che presentano ordinariamente le sostanze cristalloidi; e se noi consideriamo che gli alcool sono già alla temperatura ordinaria dei liquidi associati e che la loro associazione cresce col diminuire della temperatura, si avrà una conferma alla ipotesi, che essi sieno sostanze colloidi alle basse temperature.

Dalle misure di W. Ramsay e I. Shield (<sup>3</sup>) sulla associazione di liquidi organici, si ha per la costante  $x$  d'associazione, fra diversi intervalli di temperatura, per alcuni alcool, i seguenti valori:

Intervallo di temperatura	132°-78°	78°-46°	46°-16°
Alcool metilico $x$ . . .	2,89	3,24	3,43
„ etilico $x$ . . . .	1,97	2,43	2,74
„ butilico nor. $x$ .	1,76	1,72	1,94
„ isobutilico $x$ . .	1,64	1,86	1,95
„ amilico $x$ . . . .	1,57	1,69	1,97

Da ricerche eseguite in questo laboratorio, e non ancora pubblicate, dal dott. G. Ferrari, la costante d'associazione per altri alcool sarebbe:

(<sup>1</sup>) Loco citato.

(<sup>2</sup>) Loco citato.

(<sup>3</sup>) Zeitschr. für phys. Ch. 12, pag. 468. 1893.

	{	60°-50°	50°-40°	40°-30°	30°-20°	
Alcool butilico normale $x$ . .	{	1,61	1,99	2,45	2,80	
	{	80°-70°	70°-62°	62°-52°	52°-41°	41°-34°
Alcool butilico secondario $x$ .	{	0,915	0,975	1,024	1,306	1,589
	{	70°-63°	63°-55°	55°-45°	45°-40°	40°-36°
Alcool butilico terziario $x$ . .	{	0,978	1,015	1,073	1,268	1,515
						1,934

Se da questi valori cerchiamo di calcolare, per mezzo di un'ardita estrapolazione, quale sarebbe l'associazione alle basse temperature a cui gli alcool sono vischiosi e prossimi al punto di trasformazione in sostanza solida vetrosa, si avrebbe:

Alcool metilico [R. e Sh.] $x$ . . . . .	3,80	circa, a	—	90°	circa
" etilico " " . . . . .	4,00	"	—	120°	"
" butilico normale [Ferrari] $x$ . . . . .	8,00	"	"	"	"
" butilico secondario $x$ . . . . .	10,00	"	"	"	"
" butilico terziario " . . . . .	9,00	"	"	"	"

Questi valori si avrebbero qualora regolarmente l'aumento della complessità molecolare corrispondesse alla diminuzione di temperatura. È però assai probabile che l'associazione aumenti molto rapidamente con l'avvicinarsi al punto di solidificazione, così d'avere molecole molto più complesse o come vedremo addirittura molecole colloidali. Intanto notiamo anche così un certo parallelismo tra la complessità molecolare e questa facilità di dare liquidi soprafusi.

Abbiamo calcolato anche il valore per l'alcool metilico, il quale non diventa vischioso e, come si vede, è molto basso in confronto degli altri: neppure l'alcool etilico che cristallizza facilmente presenta un grado di associazione molto alto, sempre elevato però in confronto ai valori  $x$  per le temperature sopra zero. Si avrebbe per gli altri una costante d'associazione molto forte, la quale mostra un rapidissimo aumento col diminuire della temperatura. Per cui non ci sembra errato che il comportamento di questi liquidi sia in relazione colla loro associazione, come spiegheremo più sotto. Infatti si comprende come una sostanza liquida fortemente associata alla temperatura ordinaria, la cui associazione aumenta molto rapidamente col diminuire della temperatura, si troverà poco sopra il punto di congelamento in uno stato di complessità molecolare poco differente da quello che essa presenta allo stato solido amorfo, per cui il passaggio da uno stato all'altro è insensibile. E infatti nelle curve di fusione di tali sostanze non esiste alcun flesso; il che fa supporre che il lavoro di disaggregazione molecolare, che avviene solitamente nel passaggio dallo stato solido allo stato liquido, sia piccolissimo in ogni tempo, perchè si passa gradatamente da un aggruppamento molecolare complesso ad un altro di complessità poco inferiore, mentre nel caso delle sostanze cristalline avviene tutto a un tratto il passaggio da un aggruppamento complicato ad un aggruppamento semplice.

Noi crediamo che questa nostra interpretazione possa estendersi a tutti i casi di soprafusione accompagnati da contrazione di volume. Si dovrebbe perciò considerare una sostanza soprafusa come uno stato di maggiore associazione della sostanza stessa allo stato liquido sopra il suo punto di fusione, la quale verrebbe così ad avere una molecola molto complessa in confronto delle molecole dello stesso liquido al punto

di fusione. Questa complessità aumentando rapidamente può raggiungere lo stato colloidale; e che una stessa sostanza possa avere lo stato cristallino e colloidale è cosa nota; basterà ricordare a questo proposito le eleganti ricerche di Krofft sui saponi (1).

Perciò sarebbero specialmente i liquidi molto associati e gli altri la cui associazione cresce rapidamente con la temperatura, quelli che dovrebbero presentare meglio il fenomeno. Disgraziatamente lo studio dell'associazione dei liquidi è ancora assai poco esteso, ed i valori trovati riguardano sempre temperature assai lontane dal punto di fusione perchè una extrapolazione possa riuscire molto attendibile. Tuttavia dalla tabella sopra esposta appare evidente il parallelismo fra gli aumenti dell'associazione col diminuire della temperatura, e il fenomeno della vischiosità e della solidificazione vetrosa, mentre dall'altro lato la mancanza di questo stato nei solfuri, nell'etere, cloroformio ecc., liquidi non associati, conferma il nostro modo di vedere.

È noto che a proposito delle molecole dei colloidi vi sono due ipotesi: o immaginarle tanto grandi quanto i valori dedotti dagli abbassamenti dei punti di congelamento farebbero concludere, ovvero considerare il colloide o la soluzione colloidale come un complesso a sè non avente molecole distinte come nei liquidi non colloidali; ma piuttosto un reticolato di molecole fra loro più o meno labilmente legate e aventi una limitata sfera di movimento attraverso al quale passa liberamente il solvente.

Sia che si accetti o l'una o l'altra ipotesi, si avrebbe un perfetto accordo nel comportamento delle sostanze sopra fuse. Infatti, se il liquido possiede la facoltà di associarsi sempre maggiormente con la diminuzione della temperatura, e se questa diminuzione avviene bruscamente, si avrà che l'associazione molecolare supererà rapidamente quella occorrente per determinare la molecola cristallina. Tutte le molecole, diminuendo sempre più l'ampiezza dei loro movimenti e aumentando di grandezza, prenderanno l'assetto colloidale. Basterà rompere questo equilibrio molecolare sia con un cristallino già formato, sia con forte agitazione, perchè si formino le molecole cristalline più piccole con sviluppo di calore.

Lo stato colloidale e lo stato vetroso devono avere la stessa associazione molecolare, perchè il passaggio dall'uno all'altro stato avviene continuamente senza assorbimento di calore, e difatti manca qui il punto di fusione nel senso vero della parola; mentre la molecola cristallina essendo più grande della molecola liquida che da lei si origina, si comprende come abbia bisogno di assorbire calore per cambiare stato e dia perciò il suo punto di fusione.

Ritornando ora alle determinazioni da noi eseguite, vediamo quale può essere la relazione esistente fra la composizione chimica delle sostanze studiate e il loro punto di fusione. Anzitutto è notevole il fatto che tanto per gli alcool, che per i solfidrati, solfuri e ioduri, il composto metilico fonde a temperatura più elevata che non l'etilico corrispondente.

Infatti, come si vede dalla tabella seguente, l'alcool metilico fonde 18° più alto dell'etilico; il solfidrato di metile 13°,9 più alto di quello d'etile; il solfuro di metile 16°,3 sopra il solfuro d'etile; l'ioduro di metile 41°,6 sopra l'ioduro d'etile; e la stessa osservazione vale per i cloruri di metile e d'etile; le determinazioni dei

(1) Berichte 29, 1334.

punti di fusione dei quali furono fatte da altri precedenti sperimentatori: il metilico (Ladenburg e Krügel) <sup>(1)</sup> fonde 39°,6 sopra l'etilico (Schneider) <sup>(2)</sup>:

Composto	Metilico	Etilico	Propilico
Alcool . . . . .	— 94°0	— 112°0	—
Solfidrato . . . . .	— 130°5	— 144°4	—
Solfuro . . . . .	— 83°2	— 99°5	—
Joduro . . . . .	— 63°4	— 105°0	— 97°8
Cloruro . . . . .	— 102°9	— 142°5	—

L'ioduro di metile inoltre fonde più alto anche dell'ioduro di propile. Notevole è la particolarità presentata dai solfuri: abbiamo visto che il solfuro di metile fonde a temperatura più bassa di quella di metile: ora, il solfuro di metil-etile fonde ancora più basso di quello d'etile, mentre questo fatto non si nota nei rispettivi punti d'ebollizione: chè in questo caso il solfuro di metil-etile bolle alla temperatura media fra gli altri due (p. e. solfuro di metile = 38°, etile = 92°, metil-etile = 66° =  $\frac{38 + 92}{2}$ ).

Una regolarità nei punti di fusione presentano gli alcool normali della serie satura (escluso il metilico), cioè la differenza nel punto di fusione fra un alcool e il suo omologo immediatamente vicino è una quantità quasi costante: fra l'etilico e il butilico la differenza è 32°,1 = 16,05 × 2; fra il butilico e l'epilico è 43°,4 = 14,45 × 3; fra l'etilico e l'epilico è 75°,5 = 15,16 × 5; fra l'epilico e l'ottilico è 18°,6: in media circa 15°. Procedendo nella serie, questo valore va però diminuendo; infatti esaminando i valori trovati da F. Krafft <sup>(3)</sup> per l'alcool nonilico (= — 5°) e decilico (= + 7°) troviamo che la differenza fra l'ottilico e il nonilico è 12°,9, fra il nonilico e il decilico 12°; l'alcool dodecilico fonde a + 24° <sup>(4)</sup>, quindi la differenza fra questo e il decilico è appena 17° = 8,5 × 2; fra il dodecilico e il tetradecilico (il quale fonde a + 38°) <sup>(5)</sup> è appena 14° = 7 × 2. Per maggior chiarezza riassumiamo nella seguente tabella:

Alcool normale	Formula	P. F.	Differenza
Etilico . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .OH	— 112°0	16° × 2
Propilico . . . . .	CH <sub>3</sub> — (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .OH	vetroso — 79°9	
Butilico . . . . .	CH <sub>3</sub> — (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .OH	vetroso	
Amilico . . . . .	CH <sub>3</sub> — (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .OH	manca	14°5 × 3
Esilico . . . . .	CH <sub>3</sub> .(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> .OH	— 36°5	
Epilico . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> .OH	— 17°9	18°6
Otilico . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> .OH	— 5°	12°9
Nonilico . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> .OH	+ 7°	12°
Decilico . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> .OH	manca	8°5 × 2
Undecilico . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> .OH	+ 24°	
Dodecilico . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> .OH	—	7° × 2
Tridecilico . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> .OH	+ 38°	
Tetradecilico . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> .OH		

<sup>(1)</sup> Berichte XXXIII, 1, 1900, pag. 637.

<sup>(2)</sup> Loco citato.

<sup>(3)</sup> Berichte XIX, 2, 1886, pag. 2218.

<sup>(4)</sup> V. Beilstein, Handbuch der org. Ch. I vol., pag. 240.

<sup>(5)</sup> Beilstein, loco citato.

Il punto di fusione allo stato vetroso di due dei termini più importanti non permette una maggiore estensione di confronti, nè la verifica di alcune delle note regolarità; in generale però risulterebbe da queste nostre ricerche che per i punti di fusione non si hanno così evidenti quelle regolarità che sono state osservate in altre costanti fisiche, come punto d'ebullizione, volumi molecolari, ecc.

Questo dipende assai probabilmente dal fatto che sul punto di fusione ha maggiore influenza la molecola liquida o cristallina anzichè le molecole gassose, e perciò le particolarità di composizione e di struttura sono subordinate all'associazione molecolare dei liquidi e dei cristalli.

---



---

## RELAZIONE

del Corrispondente R. NASINI, relatore, e del Socio G. CIAMICIAN, letta nella seduta del 3 novembre 1901, sulla Memoria intitolata: *Influenza del solvente sopra i numeri di trasporto*, del dott. G. CARRARA.

Questo lavoro è la continuazione di studi precedenti fatti dall'autore sopra lo stato degli elettroliti nei solventi organici. Il numero di trasporto venne determinato coi metodi noti, ma alcuni apparecchi furono dall'autore opportunamente modificati. Furono studiati gli anioni  $\text{NO}_3$ ,  $\text{ClO}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COO}$  combinati coi cationi  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{S}(\text{CH}_3)_3$ . Il risultato a cui è giunto l'autore è che esistono piccolissime differenze nei valori dei numeri di trasporto col variare del solvente: le differenze rientrano nell'ordine di quelle che si hanno quando si esaminano le variazioni dei numeri di trasporto di un sale in un solo solvente in funzione della concentrazione.

L'autore cerca ingegnosamente di spiegare tali variazioni e giunge alla conclusione che esiste nel solvente una specie di affinità verso la sostanza disciolta, affinità che si esplicherebbe nel favorire l'associazione o combinazione di questa, formandosi degli ioni complessi, associazione che porrebbe ostacolo alla forza ionizzatrice del solvente stesso. Il numero di trasporto colle sue variazioni in funzione della concentrazione darebbe indizio e misurerebbe sino a un certo punto l'entità dell'azione associante del solvente ed il numero di ioni complessi presenti, completandosi così i dati ricavati dalla conducibilità. I solventi organici sembra favoriscano, più che l'acqua, la formazione di questi ioni complessi. I numeri di trasporto, qualunque sia il solvente, tendono verso lo stesso limite, cioè a sufficiente diluizione per ogni sale si ha lo stesso numero di trasporto.

Si tratta di ricerche delicate che richiedono per l'esecuzione loro moltissimo tempo e una non comune abilità sperimentale: l'autore ha vinto assai bene le difficoltà ed ha determinato delle costanti utilissime per tutte le ricerche di elettrochimica, ed è giunto a conclusioni interessanti riguardo al meccanismo della dissociazione elettrolitica. La Commissione propone quindi che la Memoria del dott. Carrara sia inserita negli Atti accademici.

---

Per la teoria della dissociazione elettrolitica  
in solventi diversi dall'acqua.

III. Influenza del solvente sopra i numeri di trasporto.

Memoria di G. CARRARA (<sup>1</sup>).

Fra le anomalie che gli studi sopra lo stato degli elettroliti in solventi diversi dall'acqua hanno posto in evidenza, una più specialmente è degna della maggiore considerazione, perchè ad essa possono riferirsi quasi tutte le altre. Questa anomalia consisterebbe nella esistenza di una diversa velocità di migrazione di uno stesso ione a seconda del sale del quale fa parte.

Questo fatto sarebbe per ora limitato a pochi casi, perchè anche gli studi sopra l'argomento sono poco estesi; ma qualora si potesse estendere maggiormente, assumerebbe una grandissima importanza per la teoria della dissociazione in solventi organici.

In un mio precedente lavoro (<sup>2</sup>) ho calcolato la velocità di migrazione di una serie di cationi, deducendola dalla conducibilità elettrica in soluzione metilica e dal numero di trasporto del Cl che era stato determinato nello stesso solvente da Campetti. I calcoli, mentre davano lo stesso valore per il sodio, il potassio, se si deducevano dal cloruro, dal bromuro o dall'ioduro, davano invece delle forti differenze per il tetraetilammonio e trimetilsolfonio a seconda che si deducevano dal cloruro, dal bromuro o dall'ioduro.

	Cl = 49,47	Br = 50,24	I = 52,44
Sodio . . . . .	37,33	37,33	37,33
Potassio . . . . .	46,10	46,26	45,15
Tetraetilammonio . .	46,29	46,36	61,34
Trimetilsolfonio . .	51,43	49,85	63,94

Il fatto, io dicevo allora, non può per la sua entità essere attribuito ad errori di osservazione. Non resta perciò che concludere, o le formole di Kohlrausch non sono più applicabili, o il valore limite ottenuto per estrapolazione non è esatto, malgrado che il calcolo sia giustificato dal comportamento delle soluzioni in alcool metilico, che è perfettamente analogo a quello delle soluzioni acquose, oppure, almeno in solventi diversi dall'acqua, esiste una vera differenza nella velocità di migrazione di certi ioni a seconda del sale del quale fanno parte.

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(<sup>2</sup>) Gazzetta chimica ital., XXVI, I, 119. 1896.

Ho detto in solventi diversi dall'acqua, perchè anche in questa si riscontrano, come vedremo, delle differenze che potrebbero far sorgere il medesimo dubbio; e in questo caso non è ragionevole che le variazioni si debbano attribuire ad un solo ione, come si è fatto per necessità di calcolo, si deve piuttosto ammettere che tutti gli ioni ne vengano influenzati. Naturalmente con i dati attuali è impossibile sapere quale sia la parte che spetta ad ognuno. Solo la determinazione diretta dei numeri di trasporto potrà dire qualche cosa in proposito. Qualunque sia il risultato, è certo che, mentre nella maggior parte dei casi gli ioni si muovono più velocemente nell'acqua che nell'alcool metilico, esistono ioni che hanno nell'alcool metilico una velocità eguale e superiore a quella che hanno nell'acqua. A. Campetti <sup>(1)</sup>, dopo aver misurato i numeri di trasporto degli anioni del cloruro di litio e del nitrato di argento in acqua, alcool metilico ed etilico per i quali ottenne i seguenti valori:

	alcool etil.	alcool metil.	acqua	
N <sub>cl</sub> . . .	0,71	0,64	0,705	0,70
N <sub>no<sub>3</sub></sub> . . .	0,51	0,47	0,518	0,527

osserva che il solvente non eserciterebbe in tutti i casi la stessa influenza sui due ioni dei quali risulta l'elettrolito e conclude, anche per precedenti considerazioni, che, o il rapporto di velocità dei due ioni varia a seconda del solvente, oppure che in soluzione alcoolica, anche per una stessa serie di sali, la velocità del medesimo ione può variare notevolmente dall'uno all'altro sale.

C. Cattaneo <sup>(2)</sup> che pure ha determinato il numero di trasporto in glicerina e acqua dell'anione del cloruro di sodio e di ammonio, trovando i seguenti numeri:

NaCl . . .	0,66 in acqua	0,64 in glicerina
NH <sub>4</sub> Cl . . .	0,51     "	0,57     "

deduce poi con le conducibilità molecolari le velocità ed i rapporti di migrazione, e arriva alla conclusione: che i valori relativi da lui ottenuti provano abbastanza bene che, specialmente in solventi diversi dall'acqua (ed un tal poco anche nell'acqua), esiste realmente una differenza nella velocità dello stesso ione, a seconda del sale del quale fa parte, nel medesimo solvente.

W. C. Dampier Whetham <sup>(3)</sup> misurò la velocità assoluta, cioè in centimetri per secondo, del cobalto ione in soluzione alcoolica, e trovò; a seconda che la deduceva dal cloruro o dal nitrato, velocità di migrazione addirittura doppia in uno in confronto all'altro sale, come apparisce dai seguenti numeri:

Co nel cloruro . . . . .	0,000022
Co nel nitrato . . . . .	0,000044

Come si vede il fatto apparisce anche indipendentemente da ogni teoria e metodo di calcolo. Questi fatti così staccati fanno intravedere la possibilità che il fenomeno

<sup>(1)</sup> Il Nuovo Cimento, t. 35°, III; 225, 1894.

<sup>(2)</sup> Atti R. Acc. dei Lincei, V, 2° sem., 207, 1896.

<sup>(3)</sup> Zeits. f. physik. Chem., XI, 220; id. id., XIX, 172.

sia più generale, cosicchè l'indipendenza della velocità di migrazione costituisca piuttosto l'eccezione che la regola, cioè il limite verso il quale tende questo valore e al quale si avvicina tanto più, quanto maggiore è la forza ionizzatrice del solvente e minore la resistenza dell'elettrolito a questa forza.

Il legame che può unire questi fatti può essere proprio nell'essenza della dissociazione stessa.

Lo studio accurato della velocità di migrazione in solventi diversi dall'acqua con misure dirette di numeri di trasporto e di valori limiti, si presenta dunque assai importante e direi quasi necessario per l'interpretazione delle relazioni fra l'elettrolite e il solvente.

Su questo argomento non esistono, oltre i lavori precedentemente citati, che alcune misure di Hittorf<sup>(1)</sup> e di Lenz<sup>(2)</sup>. Il primo misura il numero di trasporto degli ioni dell'ioduro di zinco e di cadmio, del cloruro di zinco e del nitrato d'argento in alcool etilico e dell'ioduro di cadmio in alcool amilico, e conclude per l'esistenza, in soluzione concentrata, di molecole complesse che partecipano alla migrazione. Il secondo misura i numeri di trasporto dell'ioduro di cadmio, dell'ioduro di potassio e del cromato di potassio in alcool etilico tanto assoluto che diluito con varie proporzioni di acqua. Questo lavoro è stato fatto principalmente per studiare le molecole complesse dei sali di cadmio. Dalle curve costruite con i numeri di trasporto del cloro e le concentrazioni dell'alcool si dovrebbe concludere, poichè il numero di trasporto dipenderebbe solo dal rapporto fra molecole complesse e le molecole semplici, che un certo miscuglio di alcool e acqua è altrettanto inadatto all'esistenza delle molecole complesse quanto l'acqua pura e l'alcool puro. Nel mentre è possibile che l'alcool diluito infuiscia assai meno l'ione complesso, nel suo movimento, che non il cadmioione. Quanto all'ioduro di potassio il numero di trasporto dell'iodio tanto in soluzione di acqua quanto di alcool al 75 % non avrebbe dato che differenze che rientrano nei limiti degli errori di osservazione e cioè

per l'acqua . . . . .	0,520	} peso molecolare in 4 litri
per l'alcool 75 % . . . . .	0,514	

Così pure per il cromato di potassio

Alcool al 26 % . . . . .	0,41	} v = 2 litri e	0,47	} v = 4 litri.
Alcool al 46 % . . . . .	0,46		0,49	

Di sgraziatamente, fa osservare Ostwald<sup>(3)</sup>, sono questi appunto ioni che hanno una velocità di migrazione assai prossima fra loro, cioè oscilla poco intorno a 0,5.

(<sup>1</sup>) *Ueber die Wanderung der Ionen während der Elektrolyse* (Ostwald, *Klassiker der exakten Wissenschaften*, n. 23, pag. 108, n. 21, pag. 32).

(<sup>2</sup>) *Mem. d. S. Pétersburg* (7) 30° 64 1882 (Beiblätter, 7, 403). (Ostwald, *Lehrbuch Allg. Ch.* II, pag. 619).

(<sup>3</sup>) *Id. id.*, pag. 620.

Non si può aspettare da ioni che coincidano in un solvente una considerevole differenza per cambiamento del solvente stesso.

Io ho creduto perciò utile di intraprendere una ricerca sistematica sui numeri di trasporto e sulla velocità di migrazione di alcuni ioni in soluzione metilica.

Le determinazioni di numeri di trasporto consistono, come è noto, nelle misure dei rapporti fra le variazioni di concentrazione dell'elettrolite all'anodo e al catodo dopo l'elettrolisi e la totale quantità di elettrolite scomposto, mentre le soluzioni intermedie devono rimanere di concentrazione inalterata.

Apparentemente le misure sembrano facili, mentre invece sono tutt'altro, poichè assai spesso intervengono molte cause perturbatrici, come reazioni agli elettrodi, diffusione negli strati che dovrebbero rimanere inalterati, movimenti convettivi del liquido; influenza notevole poi ha la estensione della zona di propagazione elettrica dei prodotti della scomposizione.

Con una serie di disposizioni speciali dell'apparecchio, con l'introduzione di membrane o di setti porosi, si è cercato di diminuire queste cause d'errore; ma alcune di esse permangono ancora o sono state sostituite da altre non sempre completamente trascurabili come, per esempio, l'influenza delle membrane <sup>(1)</sup>.

In soluzioni poi di solventi organici le cause d'errore sono molto aumentate per i prodotti secondari che si possono formare col solvente, come riduzioni, ossidazioni, eterificazioni ecc.

La letteratura dei numeri di trasporto in soluzione acquosa coll'indicazione delle cause d'errore che si incontrano in queste determinazioni, si trova ampiamente riassunta nella Memoria di W. Bein <sup>(2)</sup> alla quale rimando per brevità.

Nelle mie ricerche io mi sono servito di due tipi di apparecchi ai quali darò i numeri I°, II°, III°, per distinguerli. Il I° è il solito apparecchio di Loeb e Nernst <sup>(3)</sup> senza membrane che è descritto in tutti i trattati. Il II° è un tipo di apparecchio come quelli di Hittorf <sup>(4)</sup>, una specie di tubo a U fig. 1, una branca del quale è costituita da tre pezzi che a smeriglio o con turacciolo possono rientrare l'uno nell'altro a perfetta tenuta. Le estremità rientranti di questi pezzi sono chiuse con leggerissima vescica di pesce. L'anodo e il catodo a seconda della natura dei sali studiati pescavano ora nella branca larga in alto o nella branca stretta, e questo per far in modo che la soluzione più diffusibile o più concentrata si trovasse nella parte inferiore. Così, per esempio, nell'elettrolisi di sali litio, il catodo di platino era nella branca stretta, mentre nell'elettrolisi dei sali di rame o di cadmio con anodo dello stesso metallo era l'anodo che stava immerso nella stessa branca stretta. Il III° apparecchio era costituito da una specie di apparecchio ad H, vedi fig. 3, nelle branche lunghe del quale stanno i due elettrodi saldati a fili di platino che si prolungano in due tubetti nei quali si può stabilire il contatto per mezzo di mercurio. Questi tubetti passano attraverso due turaccioli a perfetta tenuta, i quali portano un altro tubicino

<sup>(1)</sup> Zeits. f. physik. Chem., XXVII, 1, 1898.

<sup>(2)</sup> Bein, Zeits. f. physik. XXVIII, 439, 1899.

<sup>(3)</sup> Zeits. f. physik. Chem., II, pag. 948, 1888.

<sup>(4)</sup> Ostwald, Klassiker, n. 21 Hittorf; Memoria citata, vedi figure.

che si può chiudere all'esterno con un tubo di gomma e con una pinza. Questi tubetti permettono il passaggio dell'aria secca attraverso tubi adatti con  $\text{Cl}_2$ , Ca.

Nella parte inferiore delle due branche lunghe e della branca intermedia vi è saldato un tubo più stretto, di vetro, il quale si continua in un tubo di gomma con pinza o in un rubinetto col quale si può prelevare il liquido senza agitare gli strati

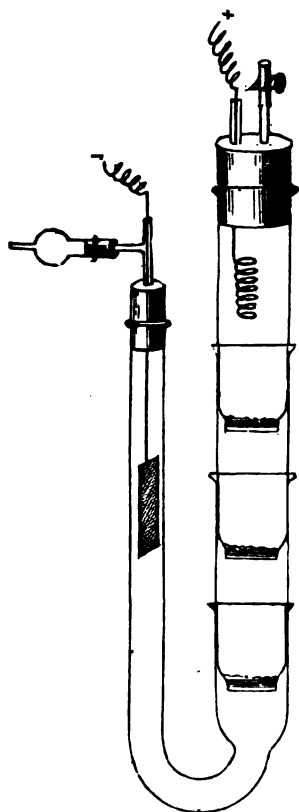


FIG. 1.



FIG. 2.

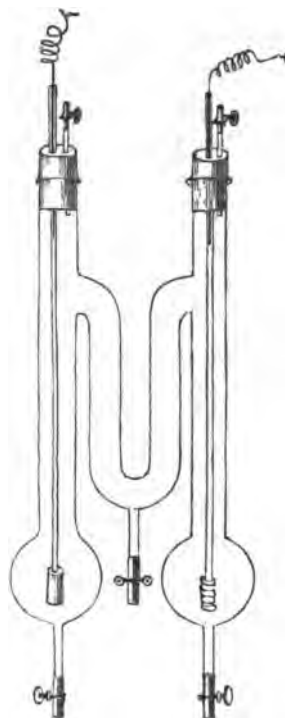


FIG. 3.

intermedf. Così la separazione degli strati avviene con grande facilità e comodità; basta aprire prima una e poi l'altra delle pinze in alto delle due branche, e poscia regolare opportunamente l'efflusso inferiore del tubo inferiore per dividere in tre o in quattro porzioni la soluzione senza che avvengono inopportune mescolanze fra i diversi strati. La capacità di questo apparecchio era di circa 110 cc. In qualche caso in cui questo apparecchio è stato usato con sali che svolgevano H al catodo, vi si aggiunse un tubo più largo in fondo che a guisa di guaina copriva l'elettrodo e il tubicino dove stava il mercurio, perchè il gas svolgentesi non agitasse la soluzione; ma per questo scopo l'apparecchio non fu usato che due o tre volte soltanto.

La separazione degli strati e la loro pesata col primo tipo di apparecchio avveniva nel solito modo indicato da Loeb e Nernst nella loro Memoria, cioè in palloncini

pesati, mentre con l'altro tipo di apparecchio si staccavano i pezzi della branca smontabili del tubo ad U e si chiudevano con tubo largo ben adattabile a smeriglio dalla parte della membrana e con un buon tappo smerigliato dall'altra, e si pesavano direttamente col liquido dopo essere stati pesati prima vuoti.

La corrente era data da 100 pile Leclanché disposte a seconda della concentrazione delle soluzioni parte in superficie parte in tensione, e nel circuito erano introdotte una serie opportuna di resistenze e il voltmetro ad argento. L'intensità della corrente è stata in generale assai piccola, solo pochi centesimi di Ampère nelle soluzioni più diluite.

Come è noto l'unico mezzo per giudicare della attendibilità dei numeri di trasporto ottenuti è l'inalterabilità degli strati intermedi. Io mi sono attenuto a ciò scartando quelle determinazioni che non soddisfacevano a questa condizione.

La temperatura venne mantenuta a 25° in un termostato ad acqua per il primo tipo di apparecchio, ad aria per il secondo.

I sali che servirono alla preparazione delle soluzioni sono tutti stati preparati in laboratorio e purificati con tutta cura.

Prima della soluzione si deacquificavano completamente sia a stufa, sia nel vuoto sull'acido solforico fino a costanza di peso; in qualche caso come per il nitrato di rame, clorato di rame e di cadmio ecc. restavano delle parti insolubili nell'alcool metilico, dovute alla formazione di sali basici, queste si separarono per filtrazione.

Per il solfato di rame poi, dopo averlo riscaldato a 250 fino a costanza di peso in corrente d'aria secca, lo trattai con alcool metilico anidro, separai rapidamente l'alcool lavandolo con egual volume di alcool anidro, e il solfato di rame ancora bianco e quasi asciutto lo posi con nuovo alcool metilico in una bottiglia agitandolo di tempo in tempo. La soluzione così formata è stata quella che ho adoperato nelle mie esperienze. Questo trattamento aveva lo scopo di eliminare le tracce eventuali di acido solforico che si potessero essere formate.

La concentrazione delle soluzioni venne volta per volta determinata per mezzo dell'analisi.

L'alcool metilico solvente venne accuratamente purificato secondo il metodo da me già descritto in altri lavori <sup>(1)</sup>; bolliva a 64°,5 alla pressione di 757 mm. a 0°, colonna nel vapore; la sua densità a 25° era  $d_4^{25} = 0,78885$  pesate ridotte al vuoto acqua a 4°; la conducibilità elettrica in reciproche unità Ohm era  $1,5 \cdot 10^{-10}$ .

Il calcolo dei numeri di trasporto è solo fatto nel solito modo usato da Hittorf <sup>(2)</sup> e da Loeb e Nernst <sup>(3)</sup>; ne riporto qui un esempio.

#### N. 1. *Soluzione di nitrato d'argento in alcool metilico.*

In 100 di soluzione erano contenuti gr. 0,2007 di NO<sub>3</sub> Ag, cioè per ogni grammo di soluzione gr. 0,001275 di Ag. si aveva perciò gr. (1 — 0,001275 v)

$$\text{essendo } v = \frac{\text{NO}_3 \text{ Ag}}{\text{Ag}} = \frac{169,92}{107,92} = 1,5748$$

<sup>(1)</sup> Gazzetta Chim. ital., XXVI, 119.

<sup>(2)</sup> Pogg. Ann. 98°-19, 1856.

<sup>(3)</sup> Zeits. f. physik. Chem., II, 955, 1888.

In questo modo 1 grammo della soluzione primitiva era costituito da:

gr. 0,00200 di  $\text{NO}_3 \text{ Ag}$  + 0,99800 di alcool metilico.

Dopo l'elettrolisi è stato trovato nella soluzione di gr. 11,0790 che attorniava l'anodo costituito da argento puro (<sup>1</sup>), gr. 0,03073 di Ag.

gr. (11,0790 — 0,03073 *v*) rappresenta il solvente.

La soluzione perciò conteneva gr. 0,04839 di  $\text{NO}_3 \text{ Ag}$  + gr. 11,03061 di solvente dopo l'elettrolisi, mentre prima dell'elettrolisi conteneva per conseguenza:

$$\text{gr. } \frac{11,03061}{0,99800} 0,001275 \text{ di Ag} = \text{gr. } 0,01409.$$

Cioè all'anodo si è trovato un aumento di argento di:

$$\text{gr. } (0,03073 - 0,01409) = 0,01664.$$

Nella soluzione che attornia il catodo, la quale ammonta a grammi 13,4900, si è trovato dopo l'elettrolisi gr. 0,00447 a Ag.

Anche qui il solvente sarà:

$$\text{gr. } (13,4900 - 0,00447 \text{ } v)$$

e cioè la soluzione sarà composta da:

$$\text{gr. } 0,00704 \text{ di } \text{NO}_3 \text{ Ag} + \text{gr. } 13,48296 \text{ di solvente}$$

e prima dell'elettrolisi avrà contenuto:

$$\text{gr. } \frac{13,48296}{0,99800} 0,001275 = 0,01722 \text{ di argento.}$$

Così al catodo si è trovato dopo l'elettrolisi una diminuzione di argento di

$$\text{gr. } (0,01722 - 0,00447) = 0,01275.$$

Analogamente le 2 soluzioni intermedie danno:

Soluzione II<sup>a</sup> vicina all'anodo di gr. 2,4116

trovato prima dell'elettrolisi gr. 0,00307 d'argento

" dopo " " 0,00283 "

differenza in meno " 0,00024

(<sup>1</sup>) Quando l'anodo invece di essere dello stesso metallo che entra nella composizione del sale è di un metallo diverso, occorre farne una determinazione separata e sottrarla poi dal peso della soluzione. Questo fatto si verifica per esempio nell'elettrolisi delle soluzioni di nitrato, clorato acetato di litio, di cloruro di tetraetilammonio ecc. con anodo di cadmio o di rame.



Soluzione III<sup>a</sup> vicina al catodo di gr. 3,6284

trovato prima dell'elettrolisi	gr. 0,00462	d'argento
"    dopo                    "	"    0,00218	"
differenza in meno	"    0,00254	

In complesso le variazioni avvenute per l'elettrolisi sono:

aumento di Ag all'anodo	gr. 0,01664
diminuzione di Ag al catodo	" 0,01553

Durante l'elettrolisi nel voltmetro ad argento intercalato nel circuito della corrente si sono deposti gr. 0,322 di argento; il numero di trasporto per conseguenza sarà:

$$\begin{aligned} \text{all'anodo} \quad . \quad . \quad . \quad n_a &= \frac{0,01664}{0,0322} = 0,516 \\ \text{al catodo} \quad . \quad . \quad . \quad n_c &= \frac{0,01553}{0,0322} = 0,482 \end{aligned}$$

Come vedremo nel corso di queste ricerche, riscontreremo spesso il fatto che gli aumenti della quantità di metallo nelle soluzioni che attorniano l'anodo, costituito dello stesso metallo che forma il catione del sale, non corrispondono alle perdite che subisce la soluzione che attornia il catodo; quasi sempre l'aumento è superiore alla perdita, cosicchè si ha come risultato finale che la quantità di metallo totale esistente dopo l'elettrolisi è maggiore di quella che originariamente conteneva la soluzione. Questo fatto, come vedremo, è stato osservato anche in soluzione acquosa, ma pare che in soluzione metilica sia molto più frequente e assuma maggiore evidenza.

La causa di esso sta nelle reazioni secondarie che avvengono agli elettrodi che si risolvono in azioni ossidanti e riducenti alle quali, come si comprende, può partecipare il solvente organico direttamente o indirettamente.

Queste differenze riguardano solo quei casi nei quali si determina il metallo, perchè là dove è possibile fare la determinazione del residuo acido, si evita in gran parte questo inconveniente sempre qualora si possa tener conto dell'anione che si trova nei sali basici, i quali spesso aderiscono all'anodo e si separano allo stato insolubile nella soluzione.

Questa misura dell'anione che sembrerebbe evitare la difficoltà non è però sempre applicabile, perchè le reazioni secondarie riducono gli anioni complessi come NO<sub>3</sub> e ClO<sub>3</sub>; cosicchè, data anche la difficoltà analitica, le cause d'errore in questi casi vengono piuttosto aumentate che diminuite.

Per tutte queste ragioni il maggior numero delle determinazioni di numeri di trasporto sono state fatte sopra sali alogenici, sopra sali d'argento o di metalli alcalini, perchè in questi casi vi si possono applicare i metodi volumetrici comodi ed esatti e così le cennate difficoltà vengono ridotte al minimo.

Nello studio che mi sono proposto, la solubilità piccolissima della maggior parte dei sali d'argento ed alcalini in alcool metilico non mi permisero di usarli. Inoltre per lo scopo che già esposi occorreva scegliere dei sali nei quali si potesse presumere una certa differenza fra il numero di trasporto dell'anione e del catione, per rendere così più evidente l'influenza del solvente sopra il numero di trasporto.

In queste condizioni ho dovuto adattarmi a fare la misura del numero di trasporto nei sali contenenti questi tipi di anioni, determinando il metallo, e studiare poi caso per caso la ragione di queste differenze.

Come dissi precedentemente, nella zona della soluzione intermedia fra le soluzioni all'anodo e al catodo la concentrazione del sale deve rimanere inalterata, ed io ho cercato che almeno in una delle due soluzioni intermedie si avesse questa condizione nei limiti sperimentali. I limiti di questa zona intermedia non si potevano rendere evidenti con l'aggiunta di indicatori, perchè si trattava di sali neutri e talvolta colorati in un solvente organico, e oltre a ciò a seconda della durata dell'elettrolisi e della natura degli ioni la distanza dagli elettrodi variava notevolmente; così succedeva che nella separazione dei vari strati una delle soluzioni intermedie veniva ad appartenere in tutto od in parte alle zone di propagazione dei prodotti dell'elettrolisi. Per il calcolo, perciò, doveva unirsi alla soluzione che attorniava l'elettrodo il quale aveva fornito la zona stessa. Ho preferito esporre questi risultati separati, e fare poi la somma per dare un'idea dell'entità e dell'estensione della zona di propagazione dei prodotti dell'elettrolisi.

Nella esposizione dei risultati indico le diverse colonne così:

- $P$  peso in grammi delle soluzioni separate nell'ordine dall'anodo al catodo;  
 $p$  peso in grammi di metallo o di anione (indicati col loro simbolo) contenuti nella soluzione prima dell'elettrolisi e calcolata nel modo accennato sopra;  
 $p_1$  peso di metallo o di anione trovato dopo l'elettrolisi;  
 $d$  differenza fra  $p$  e  $p_1$  segnando col segno (+) gli aumenti e col segno (—) le diminuzioni di metallo o di anione apportati alla soluzione primitiva dal processo elettrolitico;  
 $n_a$  numero di trasporto dedotto dalla soluzione attorno all'anodo;  
 $n_c$  numero di trasporto dedotto dalla soluzione attorno al catodo;  
 $v$  il numero dei litri in cui è sciolta la grammo-molecola.

Dalle varie soluzioni venne presa la densità  $d_4^{25}$  a 25°, acqua a 4°, pesate ridotte al vuoto.

Ancora nitrato d'argento.

L'analisi delle varie soluzioni venne fatta portandole a volume noto prelevando un'aliquota e titolando l'argento in soluzione col metodo volumetrico Vohlard.

Apparecchio I. Anodo d'argento; catodo di platino.

Sale contenuto in 100 di soluzione 0,2006.

$$d_4^{25} = 0,79035$$

$$V = 107,31$$

	$P$	$p(\text{Ag})$	$p_1(\text{Ag})$	$d$	
2)	10,9338	0,01389	0,03019	+ 0,01630	
	4,9344	0,00618	0,00558	— 0,00060	} 0,01545
	2,4428	0,00312	0,00100	— 0,00212	
	11,3110	0,01443	0,00170	— 0,01273	
		0,03772	0,03847	(+ 0,00175)	

$$\text{Voltmetro Ag} = 0,0322 \quad n_a = \frac{0,01630}{0,0322} = 0,503 \quad n_c = \frac{0,01545}{0,0322} = 0,480$$

3)	19,4694	0,02489	0,05010	+ 0,02521	
	7,5056	0,00956	0,00748	— 0,00208	
	4,0116	0,00511	0,00120	— 0,00391	} 0,02429
	14,7300	0,01880	0,00050	— 0,01830	
		0,05836	0,05920	(+ 0,00084)	

$$\text{Voltmetro Ag} = 0,0516 \quad n_a = \frac{0,02521}{0,0516} = 0,488 \quad n_c = \frac{0,02429}{0,0516} = 0,470$$

A. Campetti nella citata Memoria <sup>(1)</sup>, ha misurato il numero di trasporto dell'anione del nitrato di argento in alcool metilico ed ha trovato i seguenti valori:

Per un percentuale di sale di 2,67	. . . .	$n_a = 0,46$
" " 2,33	. . . .	$n_a = 0,485$
" " 2,50	. . . .	$n_a = 0,46$

dai quali calcola un valore medio  $n_a = 0,47$ .

Egli non ha fatto le determinazioni che nelle soluzioni all'anodo, ma anche per questo l'autore osserva che le piccole differenze sono dovute a leggere variazioni nel contenuto di sale nelle soluzioni intermedie.

In ogni modo tra i valori da me ottenuti e quelli esposti dall'autore, vi è un accordo soddisfacente tenuto conto della diluizione più che dieci volte maggiore della soluzione da me esaminata. In soluzione acquosa pel numero di trasporto dell'anione NO<sub>3</sub>, nel nitrato d'argento, per differenze di concentrazione presso a poco eguali, si hanno differenze maggiori nei numeri di trasporto; come appare dai seguenti numeri che tolgo dal noto libro di Kohlrausch e Holborn <sup>(2)</sup>:

$$v = 1 \quad n = 0,501 \quad ; \quad v = 10 \quad n = 0,528$$

Le differenze fra l'aumento e la perdita di argento nella soluzione sono assai piccole, però tali da avere un'influenza sopra il valore del numero di trasporto. Nè queste differenze possono attribuirsi ad errori sperimentali perchè costanti e sempre nello stesso senso, cioè di un aumento di circa 1 millg. e l'indice dell'attendibilità dei valori ottenuti, cioè l'inalterabilità della soluzione intermedia è soddisfacente, specialmente nelle prime due esperienze. Bisogna perciò concludere che il fatto è dovuto a reazioni secondarie che si producono agli elettrodi. È di notevole interesse vedere quali possono essere queste reazioni e dove abbiano la loro sede.

Ho fatto a questo proposito alcune esperienze, dalle quali debbo concludere che le differenze provengono dalla formazione di perossido d'argento all'anodo e dalla grandissima facilità con la quale questo perossido ossida il solvente.

<sup>(1)</sup> Nuovo Cimento, III, tomo 35, pag. 232.

<sup>(2)</sup> F. Kohlrausch und. L. Holborn, *Das Leitvermögen der Elektrolyte insbesondere der Lösungen*, pag. 201 (Leipzig, G. Teubner, 1898).

La formazione del perossido d'argento è cosa nota da lungo tempo ed è causa di molte incertezze nelle determinazioni elettrolitiche dell'argento (1). La neutralità della soluzione è una condizione favorevole alla sua formazione anche se si usano piccole intensità di corrente. Il perossido d'argento avrebbe secondo Ot. Sulc (2), una solubilità già sensibile nell'acqua a temperatura ordinaria che aumenterebbe con la temperatura e col prolungato contatto. L'alcool pure viene ossidato e dà aldeide, specialmente a caldo queste reazioni sono più pronunciate. Secondo questo autore il perossido d'argento che si ottiene per elettrolisi delle soluzioni neutre di nitrato in soluzione acquosa non sarebbe  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , ma un prodotto contenente azoto della formula  $\text{Ag}_7\text{NO}_{11}$  ovvero  $\text{Ag}_{14}\text{N}_2\text{O}_{21}$ , corrispondente ad un sale di un acido ipernitrico ( $7\text{Ag}_2\text{O}_2 \cdot \text{N}_2\text{O}_7$ ). Senza voler entrare ora nella discussione sul modo di formazione di questo composto, bisogna ammettere che l'ione  $\text{NO}_3$  sia parzialmente o totalmente ridotto per dare il perossido il quale verrebbe poi ridotto dal solvente con formazione di aldeide e di acido formico. Il perossido si forma, è vero, anche usando anodo di platino, perciò esclusivamente a spese dei cationi esistenti in soluzione, ma è assai probabile che con l'anodo d'argento anche il metallo dell'elettrodo partecipi alla formazione di questo ossido che poscia ridotto dal solvente passerebbe in soluzione col risultato di accrescere, a spese di questa reazione, il numero di cationi della soluzione la cui carica sarebbe neutralizzata dagli anioni formati per l'ossidazione del solvente.

La piccolissima quantità formatasi mi impedì di constatare la presenza dell'acido formico nelle soluzioni esposte; però usando soluzioni più concentrate, intensità di corrente maggiore e tempo più lungo, si osserva una riduzione nella soluzione che attornia l'anodo con separazione di argento ridotto, indizio della formazione di aldeide.

Per queste ragioni è la soluzione che attornia il catodo quella che merita maggiore fiducia.

#### Nitrato di rame.

La determinazione del rame venne fatta col metodo elettrolitico e in alcuni casi trasformandolo in ossido.

Apparecchio I. Anodo di rame; catodo di platino.

Sale contenuto in 100 di soluzione 2,895.

	$d_4^{25} = 0,81303$		$V = 7,98$	
	P	$p(\text{Cu})$	$p_1(\text{Cu})$	$d$
4)	11,4014	0,10868	0,12390	+ 0,01522
	7,1350	0,06829	0,06810	— 0,00019
	4,0632	0,03899	0,03508	— 0,00392
	8,4304	0,08090	0,07303	— 0,00787
		0,29686	0,30011 (+ 0,00325)	
Volt. $\text{Ag} = 0,1130$ $\text{Cu} = 0,03295$ $n_1 = \frac{0,01522}{0,03295} = 0,461$ ; $n_c = \frac{0,01198}{0,03295} = 0,363$				

(1) Kuster e Steinwehr, Zeits für Elektrochemie, 1897-98, 4°, pag. 45; N. Revay, Zeits. f. Elektrochemie, 4°, pag. 314.

(2) Zeits. für anorganische Chemie, 12°, 1896, pag. 89-180.

5)	11,4554	0,10917	0,12536	+ 0,01619	
	4,2648	0,04086	0,04081	— 0,00005	} 0,01418
	2,8704	0,02729	0,02660	— 0,00109	
	11,4206	0,10967	0,09662	— 0,01303	
		<u>0,28799</u>	<u>0,28936</u>	(+ 0,0014)	
Volt. Ag=0,1242	Cu=0,03622	$n_a = \frac{0,01619}{0,03622} = 0,444$ ; $n_c = \frac{0,01418}{0,03622} = 0,391$			
6)	10,7410	0,10166	0,12806	0,02760	} 0,02806
	5,0126	0,04796	0,04832	0,00046	
	4,9886	0,04783	0,04449	0,00334	} 0,01533
	10,0278	0,09631	0,08432	0,01199	
		<u>0,29376</u>	<u>0,30519</u>	(+ 0,01143)	
Volt. Ag=0,2032	Cu=0,06114	$n_a = \frac{0,02806}{0,06114} = 0,458$ ; $n_c = \frac{0,01533}{0,06114} = 0,250$			

Sale contenuto in 100 di soluzione 2,567.

	$d_4^{25} = 0,80906$		$v = 9,0$		
7)	9,0558	0,07658	0,09261	+ 0,01603	} 0,01756
	3,1148	0,02645	0,02775	+ 0,00126	
	3,3718	0,02866	0,02906	+ 0,00030	
	13,6476	0,11643	0,10342	— 0,01301	
		<u>0,24812</u>	<u>0,25288</u>	(+ 0,00476)	
Volt. Ag=0,1194	Cu=0,03483	$n_a = \frac{0,01756}{0,03483} = 0,504$ ; $n_c = \frac{0,01301}{0,03483} = 0,373$			
8)	8,0372	0,06771	0,09313	+ 0,02542	} 0,02822
	3,8632	0,03281	0,03461	+ 0,00280	
	4,2412	0,03605	0,03588	— 0,00017	} 0,01649
	13,0184	0,11113	0,09481	— 0,01632	
		<u>0,24770</u>	<u>0,25843</u>	(+ 0,01073)	
Volt. Ag=0,1946	Cu=0,05675	$n_a = \frac{0,02822}{0,05675} = 0,497$ ; $n_c = \frac{0,01649}{0,05675} = 0,290$			
9)	9,6196	0,08103	0,11179	+ 0,03076	} 0,03151
	3,1668	0,02691	0,02766	+ 0,00075	
	3,2128	0,02821	0,02647	— 0,00174	} 0,01628
	12,5404	0,10702	0,09248	— 0,01454	
		<u>0,24317</u>	<u>0,25840</u>	(+ 0,01533)	
Volt. Ag=0,2304	Cu=0,06720	$n_a = \frac{0,03151}{0,06720} = 0,468$ ; $n_c = \frac{0,01628}{0,06720} = 0,242$			
10)	9,5264	0,08023	0,11163	+ 0,03140	} 0,03246
	2,3746	0,02018	0,02057	+ 0,00039	
	2,9608	0,02516	0,02583	+ 0,00067	
	14,1842	0,12101	0,10509	— 0,01592	
		<u>0,24658</u>	<u>0,26312</u>	(+ 0,01654)	
Volt. Ag=0,2248	Cu=0,0655	$n_a = \frac{0,03246}{0,0655} = 0,495$ ; $n_c = \frac{0,01592}{0,06552} = 0,237$			

Anche qui si riscontra un aumento nella quantità totale di metallo presente nella soluzione dopo l'elettrolisi; il fenomeno è anzi assai più evidente, tanto da raggiungere talvolta un valore paragonabile alla perdita totale al catodo, e questo avviene specialmente nelle soluzioni dove la durata dell'elettrolisi è stata maggiore, poichè l'intensità della corrente nelle varie esperienze oscillò fra 0,005 e 0,007 Ampère sec. e la superficie degli elettrodi si può considerare costante.

Le soluzioni al catodo allorchè vengono diluite con acqua, lasciano precipitare dei fiocchi verdi; mentre quelle intermedie e quelle che attorniano l'anodo, rimangono inalterate.

È certamente da attribuirsi alla formazione di questo idrato o sale basico e forse a piccole quantità di ossido rameoso al catodo, la causa della differenza accennata. Difatti nell'esperienza n. 10 venne determinato il sale basico separatamente dalla soluzione limpida, ed ebbi i seguenti risultati:

Soluzione al catodo dopo diluzione con acqua.	{	Rame nella soluzione limpida . . gr.	0,08949
		Rame nel precipitato . . . . . "	0,01560
		Rame totale . . . . . gr.	0,10509

Ora se si volesse calcolare il numero di trasporto dalla diminuzione della quantità di rame trovata al catodo escludendo il sale basico, si troverebbe  $n_c = 0,480$ , mentre all'anodo nella stessa soluzione si è trovato  $n_a = 0,495$ .

Ho anche riscontrato nelle soluzioni al catodo delle piccolissime quantità di ammoniacca o metilammina.

Si tratta dunque qui evidentemente di una riduzione dell'anione più o meno spinta. Questi fenomeni sono stati spesso osservati in soluzione acquosa; ricordo per esempio come nelle soluzioni acquose la riduzione dei nitrati in ammoniacca anche in soluzione acida non avviene o quasi, mentre è quantitativa quando vi sia in presenza un sale che separi il suo metallo per elettrolisi <sup>(1)</sup>, e fra questi il più indicato è appunto il rame.

Del resto, come le belle ricerche di F. Förster e O. Seidel <sup>(2)</sup>, di F. Förster <sup>(3)</sup>, lo hanno dimostrato, l'elettrolisi di un sale di rame anche in soluzione acquosa non è così semplice come sembra, tanto che l'uso del voltmetro a solfato-rame non può essere fatto senza certe precauzioni.

Secondo i cennati autori durante l'elettrolisi, quando si impiegono piccole densità di corrente e grandi concentrazioni di cupriioni  $\overset{++}{\text{Cu}}$ , questi cedono solo metà della loro carica elettrica e si trasformano in cuproioni  $\overset{+}{\text{Cu}}$ .

Per esempio con una densità di corrente di 0,01 Ampère per decimetro quadrato, si formano al catodo dei cuproioni che diminuiscono con l'aumentare della den-

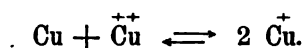
<sup>(1)</sup> Luckow, Vortmann, A. Classen, *Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse*, III Auf., Berlin, 1892, pag. 106.

<sup>(2)</sup> Zeits. f. anorg. Chem. 14°, 106-145, 1897.

<sup>(3)</sup> Zeits. f. Elektrochemie, 3° (479-482, 493-497), 1897.

sità della corrente. La temperatura ha una grandissima influenza, poichè a 100° e con densità di corrente di 0,3 Amp./dmq e soluzione concentrata si formano quasi esclusivamente cuproioni  $\text{Cu}^+$ .

La formazione dei cuproioni tanto può avvenire, come si disse, per cessione di una metà della carica dei cupriioni, come per l'azione reciproca del rame metallico sopra i cupriioni; così si può avere il sistema reversibile



Si deve dunque considerare esistere un equilibrio nella soluzione al catodo fra i cupriioni e i cuproioni; questo equilibrio è dato dai rapporti di concentrazione fra questi ioni, e per poco che questo equilibrio si rompa a favore dell'uno e dell'altro di essi si ha o deposito di rame e formazione di cupriioni, o scarica parziale di questi ultimi con formazione dei cuproioni.

L'esistenza in soluzione di cuproioni basterebbe per sè stessa a spiegare perchè all'anodo si abbia un aumento superiore alla perdita al catodo, e infatti basterà il presente schema per chiarirlo.

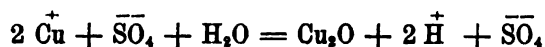
	elettrodo +	soluzione	elettrodo —
Prima della formazione dei sali rameosi . . . .	$\text{Cu}_2$	$\begin{array}{c} \text{NO}_3^- \\ \text{NO}_3^- \\ \text{NO}_3^- \\ \text{NO}_3^- \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Cu}^{++} \\ \\ \text{Cu}^{++} \end{array}$	Pt
In seguito alla formazione dei sali rameosi . . .	$\text{Cu}$	$\begin{array}{c} \text{NO}_3^- \\ \text{NO}_3^- \\ \text{NO}_3^- \\ \text{NO}_3^- \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Cu}^+ \\ \text{Cu}^+ \\ \text{Cu}^+ \end{array}$	Pt

Cioè mentre al catodo due cupriioni perderebbero metà della loro carica trasformandosi in cuproioni e restando in soluzione, all'anodo passerebbe in soluzione un cupriione.

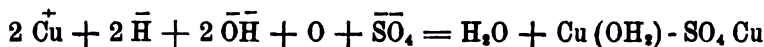
Da ciò ne verrebbe una minore quantità di rame depostosi al catodo in confronto della totale quantità di elettricità passata e del rame che dovrebbe corrispondervi, e si avrebbe così che la concentrazione della soluzione catodica rispetto al rame, sarà maggiore di quello che dovrebbe essere se i cuproioni non si fossero formati.

In soluzione acquosa, sempre secondo le ricerche di Förster e Seidel sull'elettrolisi del solfato di rame, interviene un altro fatto, il quale determina nelle soluzioni neutre la formazione di ossido rameoso e di sale basico, questo fatto è l'idrolisi del solfato rameoso formatosi al catodo.

Si ha così :



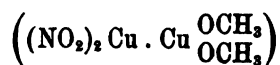
e per azione dell'ossigeno atmosferico



Se soltanto l'ossigeno atmosferico può dare delle apprezzabili differenze nella quantità di rame depostosi in un voltmetro quando si usino piccole densità di corrente <sup>(1)</sup>, certamente il fenomeno sarà più sensibile in soluzioni che contengano degli ioni fortemente ossidanti, come appunto NO<sub>3</sub> e ClO<sub>3</sub>, e la loro azione si esplicherà non solo nel senso sopra accennato, cioè con la formazione dei sali basici, ma anche con l'ossidazione diretta degli ioni rameosi. Così si avrà la formazione di prodotti di riduzione dell'NO<sub>3</sub> che potranno essere dapprima acido nitroso, per la seguente reazione



e poi a causa della formazione di idrogenioni, la riduzione potrà arrivare anche all'ammoniaca. In questo modo si formano accanto agli ioni rameosi e ramici degli ammonioioni che contribuiranno alla formazione del sale basico e migrando al catodo insieme agli altri cationi  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^{++}$ , altereranno sempre più il rapporto fra il rame separato e la quantità totale di elettricità passata corrispondente. Nè a tutto questo si può dimenticare di aggiungere che il fenomeno idrolitico accennato da Förster e Seidel per le soluzioni acquose del solfato rameoso, trova assai probabilmente il suo corrispondente nella soluzione metilica del nitrato, così di avere una metilisi, che per l'influenza dell'ossigeno dell'anione può anche dare un analogo nitrito basico metilato



Questo parallelismo fra l'alcool metilico e l'acqua è la logica conseguenza di tutto quanto si sa sul comportamento di questa sostanza come solvente. È noto come misura di conducibilità elettrica degli alcoolati <sup>(2)</sup> e dell'alcool stesso <sup>(3)</sup> abbiamo

oramai dimostrato che l'alcool metilico è scisso nei suoi ioni  $\text{CH}_3\text{O}^-$  e  $\text{H}^+$  poco più dell'acqua. In un altro lavoro ora in corso di pubblicazione, ho potuto insieme al dott. Coffetti dare anche la prova della esistenza di una dissociazione metilitica analoga alla idrolitica. Perciò la probabilità di queste reazioni secondarie al catodo è tutt'altro che destituita di serio fondamento. Ma non è solo al catodo che esse si possono verificare; è assai probabile, quantunque non mi sia stato possibile averne una prova diretta, che queste od altre analoghe si verifichino anche all'anodo. Ciò

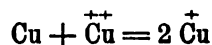
<sup>(1)</sup> Gannon, Proc. Soc. Roy. 55-56, 1894.

<sup>(2)</sup> G. Carrara, Gazzetta Chimica italiana XXVI, I, pag. 119, 1896.

<sup>(3)</sup> G. Carrara, Gazzetta Chimica italiana XXVII, I, pag. 422, 1897.



che, come anche da alcune esperienze di Förster e Seidel col solfato di rame in soluzione acquosa appare, in una prima fase per la reazione



si formino degli ioni rameosi che nel mio caso poi vengono rapidamente ossidati e trasformati in ramici dalla scomposizione degli anioni ( $\text{NO}_3$ ). In queste condizioni quale sia la parte che spetta all'uno od all'altro fenomeno non è possibile decidere. La notevole quantità di rame in più trovato in qualche esperienza fa ritenere che l'aumento all'anodo tanto superiore alla perdita al catodo possa anche avervi contribuito. Il numero di trasporto di questo, come di altri sali ramici ad anione ossidante, resta perciò ancora dubbio. Però, se escludiamo tutte le esperienze nelle quali le differenze nel rame totale sono maggiori, avremo come valore medio probabile

per	$v = 7,98$	$n_a = 0,452$	$n_c = 0,377$
"	$v = 9$	$n_a = 0,504$	$n_c = 0,373$

#### Nitrato di cadmio.

La elettrolisi del nitrato di cadmio in soluzione metilica, con elettrodo di cadmio all'anodo e di platino al catodo, presenta pure una reazione secondaria all'anodo, in seguito alla quale le misure dei numeri di trasporto, dedotte dalla variazione della concentrazione della soluzione che attornia questo elettrodo, ne riescono molto influenzate e perciò sempre un po' incerte. Questa reazione secondaria è costituita dalla riduzione dell'anione e dall'ossidazione del cadmio costituente l'elettrodo. Questa reazione però è più o meno spinta a seconda della concentrazione della soluzione e pare anche della densità della corrente. Il risultato di questa azione secondaria è quello di dare reazione di acido nitroso nella soluzione, di separare aderente al metallo una polvere bianca che all'analisi riconobbi essere del nitrito basico di cadmio,  $(\text{NO}_2)_2\text{Cd CdO}$  con quantità variabili di ossido di cadmio. Talvolta, quando la riduzione è molto spinta, si svolgono bollicine gassose di protossido d'azoto e di azoto libero. Non mi è stato mai possibile però constatare la presenza dell'ammoniaca. Si comprende come con la separazione di sale basico a spese del metallo dell'elettrodo, la quantità di cadmio non aumenti all'anodo corrispondentemente alla perdita avvenuta al catodo, e si abbia invece un difetto nella soluzione, che può venire compensato anche in eccedenza se vi si aggiunge il cadmio del sale basico, perchè il cadmio così ossidatosi è superiore a quello separatosi al catodo.

Nei numeri che qui sotto riporto, il cadmio, tanto nel sale basico che nelle soluzioni, venne determinato allo stato di solfato. E fra le numerose determinazioni che ho dovuto fare con questo sale, riporto qui solo quelle esperienze nelle quali il sale basico era ridotto al minimo e la sua separazione dalla soluzione e dall'elettrodo riuscì più completa. Nelle soluzioni più concentrate si ebbero differenze sensibili, perchè rimaneva sempre una certa quantità di ossido aderente al metallo o

qualche particella di metallo si staccava insieme all'ossido e perciò le ho dovute scartare.

Apparecchio I.

Sale contenuto in 100 di soluzione 1,403.

	P	$p(\text{Cd})$	$p_1(\text{Cd})$	$d$	
11)	7,5848	0,05031	0,06212	+ 0,01181	} 0,01921
		nel sale basico	0,00740	+ 0,00740	
	2,9584	0,01982	0,01977	— 0,00005	
	2,6540	0,01766	0,01767	+ 0,00001	
	15,1972	0,10140	0,08295	— 0,01845	
		<u>0,18919</u>	<u>0,18991</u>		

$$\text{Volt. Ag} = 0,0836 \quad \text{Cd} = 0,04344 \quad n_a = \frac{0,01921}{0,04334} = 0,443 ; n_c = \frac{0,01845}{0,04334} = 0,426$$

12)	13,2744	0,08825	0,09141	+ 0,00316	} 0,01246
		nel sale basico	0,00930	0,00930	
	4,3626	0,02904	0,02782	— 0,00122	} 0,01249
	3,8144	0,02552	0,02292	— 0,00260	
	6,2286	0,04184	0,03317	— 0,00867	
		<u>0,18665</u>	<u>0,18462</u>		

$$\text{Volt. Ag} = 0,0566 \quad \text{Cd} = 0,02934 \quad n_a = \frac{0,01246}{0,02934} = 0,424 ; n_c = \frac{0,01249}{0,02934} = 0,426$$

Sale contenuto in 100 di soluzione 0,659.

13)	13,5406	— (0,0034 sale basico)	0,04210	0,05529	0,01319	} 0,01419
			nel sale basico	0,00100	0,00100	
	5,9780		0,01874	0,01347	0,00527	} 0,01429
	8,6714		0,02722	0,01820	0,00902	
			<u>0,08806</u>	<u>0,08796</u>		

$$\text{Volt. Ag} = 0,0636 \quad \text{Cd} = 0,03297 \quad n_a = \frac{0,01419}{0,03297} = 0,430 ; n_c = \frac{0,01429}{0,03297} = 0,433$$

Nelle soluzioni più concentrate il valore del numero di trasporto dedotto solo dalle soluzioni al catodo (perchè l'abbondanza del sale basico lo impedisce all'anodo), riesce un poco più elevato delle precedenti, tanto da raggiungere persino il valore di  $n_c = 0,543$  in soluzioni al 3,076 %. Però ritengo questi valori poco attendibili perchè le soluzioni intermedie non sono mai soddisfacenti, probabilmente in causa di una certa elevazione di temperatura che si ha all'anodo e delle bollicine gassose che, come dissi, talvolta si separano.

I fenomeni di riduzione dell'anione  $\text{NO}_3$  nei due nitrati di rame e di cadmio hanno così una diversa sede, uno al catodo e l'altro all'anodo. Ho già dimostrato

come la riduzione al catodo nel nitrato di rame dipenda dalla formazione dei cuproioni, e si comprende come, mancando nel cadmio la forma di ossidazione inferiore, questo fenomeno non avvenga in quella soluzione. All'anodo invece l'elettrodo, essendo costituito rispettivamente dello stesso metallo che fa parte dei sali in soluzione, le cose si invertono e allora è la grande facilità di ossidazione che possiede il cadmio in confronto del rame che si manifesta.

Per mettere in evidenza questo fatto, basta ricordare la grande distanza che separa i due metalli nella serie delle tensioni di soluzioni, e infatti B. Neumann <sup>(1)</sup> per il potenziale assoluto dei metalli verso le loro soluzioni acquose normali di nitrato, dà i seguenti valori:

$$\text{Cd in } \frac{1}{1} \text{ norm. (NO}_3\text{)}_2 \text{ Cd} = + 0,122 \text{ Volta}$$

$$\text{Cu in } \frac{1}{1} \text{ norm. (NO}_3\text{)}_2 \text{ Cu} = - 0,615 \text{ Volta}$$

e per le pressioni di soluzione espresse in atmosfere trova:

$$\text{Cadmio} = 7,4 \times 10^6$$

$$\text{Rame} = 1,3 \times 10^{-19}$$

valori come si vede non solo enormemente diversi, ma anche di segno opposto.

Vedremo in seguito come questi fatti si ripetano per altri sali contenenti lo stesso anione, come il nitrato di litio, o per anioni dello stesso tipo come il  $\text{ClO}_2$ . In tutti due i casi però il fenomeno avviene ad uno solo degli elettrodi e, quando rimangono inalterate le soluzioni intermedie, si può ancora apprezzare il valore del numero di trasporto all'altro.

#### Nitrato di litio.

L'elettrolisi di questo sale in soluzione metilica con anodo di cadmio e catodo di platino, presenta agli elettrodi fenomeni di riduzione dell'anione dei quali si ha indizio con la separazione del solito sale basico di cadmio all'anodo e con lo svolgimento di idrogeno al catodo. Però è ancora possibile la misura della variazione di concentrazione agli elettrodi, quando si faccia la determinazione del litio, che malgrado tutte le reazioni secondarie resta inalterato. Naturalmente il litio come tutti i metalli alcalini si discioglie al catodo svolgendo idrogeno e dando l'alcoolato; perciò contrariamente a quanto avveniva nelle soluzioni precedenti, nella soluzione attorno al catodo si trova aumentata la concentrazione del litio dopo l'elettrolisi, e diminuita la soluzione attorno all'anodo. Usando questo metodo restano invertiti i termini delle misure e invece del numero di trasporto dell'anione si ha quello del catione; basterà sottrarre quest'ultimo dall'unità per avere il numero di trasporto dell' $\text{NO}_2$ .

Gli apparecchi usati nelle precedenti esperienze non servirono in questo caso altrettanto bene, probabilmente in causa dello svolgimento gassoso e della maggiore densità che il liquido al catodo, cioè nella parte alta dell'apparecchio, veniva ad assumere durante l'elettrolisi. Mi sono servito invece dell'apparecchio II del tipo usato da Hittorf con una o due membrane di vescica di pesce già precedentemente

<sup>(1)</sup> Zeits. f. physik. Chem. 14°, 229, 1894.

descritto, in alcuni casi ho aggiunto poche tracce di fenoftaleina per determinare la zona di diffusione. Le determinazioni di litio sono state fatte pesando questo elemento allo stato di solfato, dopo che si era eliminato e determinato a parte il metallo dell'anodo che si era disciolto o in qualche caso si trovava sospeso in fiocchetti di sale basico. In quest'ultimo caso ho fatto sempre la determinazione separata della parte sospesa dalla parte disciolta e l'ho sottratta dal peso della soluzione. Ho usato talvolta entrambi gli elettrodi di platino con risultati coincidenti come espongono qui sotto; così pure ho usato anche l'anodo di rame con valori anche in questo caso abbastanza soddisfacenti.

Apparecchio I. Anodo di rame e catodo di platino.

Sale contenuto in 100 di soluzione 2,246.  $V = 3,85$ .

	P	$p(\text{Li})$	$p_1(\text{Li})$	$d$
16)	12,4820 — (0,1978 Cu sciolto)	0,02819	0,01553	— 0,01286
	4,6012	0,01070	0,01170	+ 0,00100
	3,9102	0,00889	0,00995	+ 0,00106
	14,0544	0,03181	0,04198	+ 0,01017
		<u>0,07959</u>	<u>0,07916</u>	

} 0,01223

$$\text{Volt. Ag} = 0,8238 \quad \text{Li} = 0,05340 \quad n_a = \frac{0,01286}{0,05340} = 0,240 ; n_c = \frac{0,01223}{0,05340} = 0,229$$

Valore medio per Li . . .  $n = 0,235$   
 " per  $\text{NO}_3$  . . .  $n = 0,765$

Apparecchio II a una membrana. Anodo di cadmio; catodo di platino; aggiunta fenoftaleina.

	P	$p(\text{Li})$	$p_1(\text{Li})$	$d$
17)	13,4554	0,03095	0,01945	— 0,01300
	16,3746	0,03710	0,04921	+ 0,01211
		<u>0,06805</u>	<u>0,06866</u>	

$$\text{Volt. Ag} = 0,8238 \quad \text{Li} = 0,0534 \quad n_a = \frac{0,01300}{0,0534} = 0,243 ; n_c = \frac{0,01211}{0,0534} = 0,227$$

Valore medio per Li . . .  $n = 0,235$   
 " per  $\text{NO}_3$  . . .  $n = 0,765$

Apparecchio II (con fenoftaleina).

18)	15,3126	0,03466	0,02498	— 0,00968
	9,7654	0,02196	0,03218	+ 0,01022
		<u>0,05622</u>	<u>0,05716</u>	

$$\text{Volt. Ag} = 0,5904 \quad \text{Li} = 0,03826 \quad n_a = \frac{0,00968}{0,03826} = 0,252 ; n_c = \frac{0,01022}{0,03826} = 0,267$$

Valore medio per Li . . .  $n = 0,259$   
 " per  $\text{NO}_3$  . . .  $n = 0,741$

Apparecchio II a due membrane. Elettrodi di platino; percentuale di sale 1,849.

19)	12,8546	0,02434	0,01305	— 0,01129	} 0,01182
	5,2432	0,00983	0,01002	+ 0,00019	
	13,9966	0,02653	0,03816	+ 0,01163	
		0,06070	0,06123		

$$\text{Volt. Ag} = 0,7720 \quad \text{Li} = 0,05007 \quad n_a = \frac{0,01129}{0,05007} = 0,226 ; n_c = \frac{0,01182}{0,05007} = 0,236$$

Valore medio per Li . . .  $n = 0,231$

" per NO<sub>3</sub> . . .  $n = 0,769$

Apparecchio II ad una membrana con fenoltaleina. Anodo di cadmio; catodo di platino.

20)	12,5230	0,02366	0,01459	— 0,00907
	10,4610	0,01940	0,03036	+ 0,01096
		0,04306	0,04495	

$$\text{Volt. Ag} = 0,5644 \quad \text{Li} = 0,03657 \quad n_a = \frac{0,00907}{0,03657} = 0,248 ; n_c = \frac{0,01096}{0,03657} = 0,299$$

Il valore medio qui non si può fare perchè la distanza fra  $n_c$  e  $n_a$  è troppo forte; è più probabile che si avvicini al vero  $n_a$ ; in questo caso si avrebbe:

per Li . . . .  $n = 0,248$

per NO<sub>3</sub> . . . .  $n = 0,752$

Riassumendo, i valori medi del numero di trasporto dell'NO<sub>3</sub> nei sali esaminati sarebbero:

$$\text{Nitrato d'argento} \begin{cases} v = 107,31 \\ n = n_a = 0,502 ; n_c = 0,477 \end{cases} \quad \text{media } 0,489$$

$$\text{Nitrato di litio} \begin{cases} v = 3,85 & 4,7 \\ n = 0,757 & 0,761 \end{cases} \quad \text{media } 0,759$$

$$\text{Nitrato di rame} \begin{cases} v = 7,98 ; & 9 \\ n = n_a = 0,452 ; n_c = 0,504 \\ n_c = 0,377 & n_c = 0,373 \end{cases} \quad \text{media} \begin{cases} n_a = 0,478 \\ n_c = 0,375 \end{cases}$$

$$\text{Nitrato di cadmio} \begin{cases} v = 21 & ; & 44 \\ n = n_a = 0,433 ; n_c = 0,426 ; n_a = 0,430 ; n_c = 0,433 \end{cases} \quad \text{media } 0,432$$

Clorato d'argento.

Tutto quanto è stato detto riguardo all'elettrolisi delle soluzioni di nitrato di argento va ripetuto per il clorato. Anche con questo sale si ha formazione di perossido d'argento il quale, analogamente al perossido avuto dal nitrato, contiene cloro come quello conteneva azoto. I fenomeni di ossidazione del solvente avvengono qui in misura forse maggiore che nel nitrato e perciò si possono applicare gli stessi ra-

gionamenti per spiegare le differenze fra gli aumenti all'anodo e le diminuzioni al catodo e ritenere anche qui più attendibile il numero di trasporto ottenuto dalle soluzioni al catodo.

Apparecchio I. Anodo d'argento; catodo di platino.

Sale contenuto in 100 di solvente 0,179.  $V = 85$ .

	P	$p(\text{Ag})$	$p_1(\text{Ag})$	$d$	
21)	13,7158	0,01383	0,02703	+ 0,01320	} 0,01409
	5,3754	0,00543	0,00632	+ 0,00089	
	4,3580	0,00440	0,00338	— 0,00102	} 0,01312
.	22,1708	0,02212	0,01031	— 0,01210	
		0,04578	0,04704	(+ 0,00126)	

$$\text{Voltmetro Ag} = 0,0338 \quad n_a = \frac{0,01409}{0,0338} = 0,416 ; n_c = \frac{0,01312}{0,0338} = 0,388$$

Apparecchio abbinato col precedente.

22)	10,7252	0,01081	0,02485	+ 0,01404	} 0,01261
	3,3606	0,00339	0,00293	— 0,00046	
	2,9820	0,00301	0,00087	— 0,00214	
	13,0622	0,01321	0,00320	— 0,001001	
		0,03042	0,03185	(+ 0,00143)	

$$\text{Voltmetro Ag} = 0,0338 \quad n_a = \frac{0,01404}{0,0338} = 0,415 ; n_c = \frac{0,01261}{0,0338} = 0,373$$

23)	8,9352	0,00902	0,01698	+ 0,00787	} 0,00819
	2,0594	0,00208	0,00240	+ 0,00032	
	3,9212	0,00396	0,00349	— 0,00047	} 0,00716
	14,4042	0,01455	0,00349	— 0,00669	
		0,02961	0,03074	(+ 0,00113)	

$$\text{Voltmetro Ag} = 0,0194 \quad n_a = \frac{0,00819}{0,0194} = 0,422 ; n_c = \frac{0,00716}{0,0194} = 0,369$$

Loeb e Nernst <sup>(1)</sup> hanno trovato in soluzione acquosa per una diluizione molto forte,  $\frac{N}{100}$ , che il numero di trasporto dell'anione del clorato d'argento è  $n = 0,501$ .

#### Clorato di rame.

Anche per questo sale si osservano gli stessi inconvenienti nella misura del numero di trasporto, che sono stati descritti ed illustrati quando si è trattato del nitrato di rame. L'entità delle differenze fra gli aumenti all'anodo e le diminuzioni al catodo sono molto maggiori qui che nel nitrato; anche qui la sede dove avven-

(<sup>1</sup>) Loco citato.

gono queste reazioni secondarie è sempre il catodo perchè ebbi separazione di sale basico e reazione di cloruri nella soluzione. Non posso escludere in modo assoluto che anche all'anodo sia intervenuta qualche reazione secondaria, quantunque io non vi abbia rinvenuto nè cloruri, nè sale rameoso, perciò faccio anche sopra di esso qualche riserva.

Le determinazioni di rame furono fatte col metodo elettrolitico.

Apparecchio I. Anodo di rame; catodo di platino.

Sale contenuto in 100 di soluzione 3,186.

Intensità della corrente 0,0138 Amp. sec.

$$d_4^{25} = 0.81977.$$

$$V = 8,8$$

	P	$p(\text{Cu})$	$p_1(\text{Cu})$	$d$	
24)	11,8340	0,10114	0,16680	+ 0,06566	} 0,06776
	4,1046	0,03570	0,03880	+ 0,00210	
	3,9142	0,03429	0,02960	— 0,00469	} 0,05741
	10,5572	0,09359	0,04087	— 0,05272	
		<u>0,26463</u>	<u>0,27607</u>	(+0,01144)	

$$\text{Volt. Ag} = 0,3932 \quad \text{Cu} = 0,11439 \quad n_a = \frac{0,06776}{0,11439} = 0,592 ; n_c = \frac{0,05741}{0,11439} = (0,502)?$$

Intensità della corrente 0,012 Amp. sec.

25)	10,8626	0,09292	0,15240	+ 0,05948	} 0,05963
	4,9814	0,04345	0,04360	+ 0,00015	
	5,0116	0,04393	0,03720	— 0,00673	} 0,03914
	10,7244	0,09451	0,06210	— 0,03241	
		<u>0,27331</u>	<u>0,29530</u>	(+ 0,02199)	

$$\text{Volt. Ag} = 0,3620 \quad \text{Cu} = 0,1056 \quad n_a = \frac{0,05963}{0,1056} = 0,564 ; n_c = \frac{0,03914}{0,1056} = (0,370)$$

Intensità della corrente 0,013 Amp. sec.

26)	12,3942	0,10563	0,17000	+ 0,06433	} 0,04232
	6,7710	0,05918	0,05540	— 0,00378	
	4,9080	0,04324	0,02980	— 0,01344	
	7,3518	0,06485	0,03975	— 0,02510	
		<u>0,27290</u>	<u>0,29495</u>	(+ 0,02205)	

$$\text{Volt. Ag} = 0,3784 \quad \text{Cu} = 0,11036 \quad n_a = \frac{0,06433}{0,11036} = 0,583 ; n_c = \frac{0,04232}{0,11036} = (0,383)$$

Clorato di cadmio.

L'elettrolisi di questo sale in soluzione metilica con anodo di cadmio e catodo di platino, analogamente a quanto succedeva per il nitrato, è sempre accompagnato dalla formazione di ossido o di sale basico insolubile, che si separa all'anodo mentre

si formano delle piccole quantità di cloruri. Si può ridurre ad un minimo questa causa perturbatrice, senza mai poterla eliminare completamente.

In qualcuna delle esperienze che qui sotto espongo, l'anodo si avvolse in carta per impedire al sale basico di mescolarsi al resto della soluzione. Noto che talvolta rimanevano aderenti al metallo del catodo delle piccole particelle di sale basico che non si riusciva a staccare completamente, e che è per questa ragione che si trova in generale una perdita di cadmio nella soluzione dopo l'elettrolisi.

Le determinazioni di cadmio sono state fatte pesando questo allo stato di solfato.

Apparecchio I.

Percentuale di sale contenuto nella soluzione 2,297.

$$d_{\text{Cd}}^{\text{ss}} = 0,80587$$

$$V = 12,1.$$

	P	p(Cd)	p <sub>1</sub> (Cd)	d
27)	14,8868	0,12809	0,19834	+ 0,07025
	6,3302	0,05738	0,04255	— 0,01488
	3,4242	0,03217	0,01722	— 0,01495
	11,7888	0,10718	0,06579	— 0,04139
		<u>0,32382</u>	<u>0,32390</u>	

$$\left. \begin{array}{l} + 0,07025 \\ - 0,01488 \\ - 0,01495 \\ - 0,04139 \end{array} \right\} 0,07117$$

$$\text{Volt. Ag} = 0,4870 \quad \text{Cd} = 0,2525 \quad n_a = \frac{0,07025}{0,2525} = 0,278 ; \quad n_c = \frac{0,07117}{0,2525} = 0,281$$

28)	14,3806	0,12814	0,19350	+ 0,06536
	6,5622	0,05963	0,03768	— 0,02195
	4,7036	0,04288	0,02091	— 0,01159
	9,5836	0,08710	0,05474	— 0,03226
		<u>0,31775</u>	<u>0,30683</u>	(— 0,01092 rimasto aderente all'anodo)

$$\text{Volt. Ag} = 0,4720 \quad \text{Cd} = 0,24487 \quad n_a = \frac{0,06536}{0,24487} = 0,266 ; \quad n_c = \frac{0,06590}{0,24487} = 0,269$$

Percentuale di sale nella soluzione 0,661.

$$d_{\text{Cd}}^{\text{ss}} = 0,79202$$

$$V = 42,2$$

29)	12,2156	0,03231	0,04533	0,01302
	4,0554	0,01067	0,00743	0,00324
	3,9974	0,01062	0,00764	0,00298
	13,2116	0,03510	0,02736	0,00774
		<u>0,08870</u>	<u>0,08776</u>	(— 0,00094)

$$\left. \begin{array}{l} 0,01302 \\ 0,00324 \\ 0,00298 \\ 0,00774 \end{array} \right\} 0,01396$$

$$\text{Volt. Ag} = 0,1150 \quad \text{Cd} = 0,05962 \quad n_a = \frac{0,01302}{0,05962} = 0,218 ; \quad n_c = \frac{0,01396}{0,05962} = 0,234$$

30)	14,3432	0,03791	0,06162	0,02371
	4,3142	0,01148	0,00527	0,00621
	4,2978	0,01144	0,00506	0,00638
	10,5948	0,02818	0,01593	0,01235
		<u>0,08901</u>	<u>0,08788</u>	(— 0,00113)

$$\left. \begin{array}{l} 0,02371 \\ 0,00621 \\ 0,00638 \\ 0,01235 \end{array} \right\} 0,02484$$

$$\text{Volt. Ag} = 0,2104 \quad \text{Cd} = 0,10909 \quad n_a = \frac{0,02371}{0,10909} = 0,217 ; \quad n_c = \frac{0,02484}{0,10909} = 0,227$$



Per queste determinazioni si può osservare che le soluzioni intermedie non sono rimaste completamente inalterate come avrebbero dovuto; questo fatto ha un'influenza sul valore del numero di trasporto; però, visto la costanza dei valori ottenuti tanto all'anodo che al catodo si possono ritenere sufficientemente attendibili.

# Clorato di litio.

Come per il nitrato, determinai la variazione della quantità di litio nella soluzione attorno agli elettrodi dopo l'elettrolisi, e anche qui si ha aumento al catodo per la formazione dell'alcoolato e diminuzione all'anodo e il valore ottenuto per il numero di trasporto anche per questo sale si riferisce al catione anzichè all'anione.

Come anodo usai dapprima il cadmio, ma dovetti abbandonarlo perchè, separandosi quantità considerevoli di ossido o di sale basico, queste disturbavano per la doppia determinazione di Cd sciolto e indissolto che mi obbligavano a fare e aumentavano il pericolo di perdite analitiche. Mi servì bene il rame e anche il platino, specialmente il primo che aveva anche il vantaggio di colorare sensibilmente la soluzione e di determinare così la zona di propagazione di uno dei prodotti della reazione. La determinazione del litio venne fatta allo stato di solfato, dopo pesato e determinato il metallo sciolto all'anodo.

Apparecchio I ad una membrana. Anodo di rame; catodo di platino.  
Sale contenuto in 100 di soluzione 2,175.  $V = 5,2$ .

	P	$p(\text{Li})$	$p_1(\text{Li})$	$d$
31)	13,7182 — (0,2001 d. Cu)	0,02275	0,01129	— 0,01146
	12,5916	0,02119	0,03389	+ 0,01230
		0,04394	0,04518	

$$\text{Volt. Ag} = 0,6256 \quad \text{Li} = 0,04050 \quad n_a = \frac{0,01146}{0,04050} = 0,282 ; n_c = \frac{0,01230}{0,04050} = 0,303$$

Valore medio per Li . . .  $n = 0,292$   
 " NO<sub>3</sub> . . .  $n = 0,707$

Apparecchio I a due membrane. Anodo di rame; catodo di platino.  
Percentuale di sale contenuto nella soluzione 1,614.  $V = 7,1$ .

32)	8,6822 — (0,1452 Cu)	0,01066	0,00486	— 0,00580	} 0,00733
	4,6660	0,00582	0,00429	— 0,00153	
	12,5292	0,01564	0,02302	+ 0,00738	
		0,03222	0,03217		

$$\text{Volt. Ag} = 0,4068 \quad \text{Li} = 0,02636 \quad n_a = \frac{0,00733}{0,02636} = 0,278 ; n_c = \frac{0,00738}{0,02636} = 0,279$$

Valore medio per Li . . .  $n = 0,278$   
 " NO<sub>3</sub> . . .  $n = 0,722$

$$\text{Volt. Ag} = 0,4068 \quad \text{Li} = 0,02636 \quad n_a = \frac{0,00734}{0,02636} = 0,270 ; n_c = \frac{0,00789}{0,02636} = 0,299$$
$$\text{NO}_3 \quad n = 0,716$$

Clorato di cadmio.  $\left\{ \begin{array}{l} V = \quad 12,1 \quad \quad 42,1 \\ n = n_a = 0,272 \quad n_c = 0,275 ; n_a = 0,217 , n_c = 0,230 \\ \text{medie} \quad \quad n = 0,273 \quad \quad \quad n = 0,223 \end{array} \right.$

Debbo però osservare che il fenomeno qui è molto evidente, perchè la mancanza degli anioni ossidanti esistenti nei casi sopracitati, facilita molto l'esistenza della forma di ossidazione inferiore.

La formazione di cloruro rameoso dal cloruro ramico che avviene all'anodo per la reazione  $\text{Cu}^{++} + \text{Cu} = 2\text{Cu}^+$  è cosa nota; in soluzione acquosa la sua formazione è rapidissima.

Foerster e Seidel <sup>(1)</sup> non poterono misurare il potenziale che si stabilisce per  $\text{Cu}/n\text{Cl}_2\text{Cu}$ , perchè si formò immediatamente cloruro rameoso.

Questi stessi autori credono che anche nelle soluzioni concentrate di solfato di rame si formino delle piccole quantità di cuproioni.

Anche W. Bein <sup>(2)</sup> osservò nella misura del numero di trasporto del cloro in soluzione acquosa, che all'anodo si formava sale rameoso.

In queste condizioni non potei fare della determinazione del rame la base delle misure del numero di trasporto; ma dovetti attenermi a quelle dal cloro, e tenere le determinazioni di rame come indice delle reazioni avvenute agli elettrodi. Le analisi furono fatte sopra le varie porzioni portate a volume noto, e fu determinato il cloro come cloruro d'argento per via ponderale e il rame con il metodo elettrolitico.

Per evitare che durante le pesate dell'apparecchio il contatto del cloruro ramico con il rame dell'anodo desse origine a cloruro rameoso, e perciò questo risultasse in parte indipendente dalla differenza di potenziale agli elettrodi, chiudevo il circuito con l'elettrodo stesso.

Apparecchio III. Anodo di rame; catodo di platino.

Sale contenuto in 100 di soluzione 3,1012.

		$d_4^{25} = 0,81346$	$V = 5,3$	
	P	$p(\text{Cl})$	$p_1(\text{Cl})$	$d$
34)	41,2460	0,67010	0,75660	+ 0,0865
	9,3667	0,15250	0,03980	+ 0,0394
		nel $\text{Cl}_2\text{Cu}_2$ aderente all'anodo	0,15440	+ 0,0019
	8,3448	0,13610	0,13230	— 0,0038
	40,9872	0,67230	0,54640	— 0,1259
		nel sale basico ader. al catodo	0,00140	
		<u>1,63100</u>	<u>1,63090</u>	
Volt. Ag = 0,6076		Cl = 0,19958	$n_a = \frac{0,12820}{0,19958} = 0,642$	$n_c = \frac{0,1283}{0,19958} = 0,642$

Sale contenuto in 100 di soluzione 1,0338.

		$d_4^{25} = 0,79838$	$V = 16,2$	
	P	$p(\text{Cl})$	$p_1(\text{Cl})$	$d$
35)	43,9997	0,23933	0,27099	+ 0,03166
		nel $\text{Cl}_2\text{Cu}_2$ ader. all'anodo	0,01900	+ 0,01900
	7,8937	0,04302	0,04490	+ 0,00188
	11,1120	0,06065	0,04974	— 0,01091
	33,9956	0,18597	0,12486	— 0,06111
		nel sale basico ader. al catodo	0,02020	
		<u>0,52896</u>	<u>0,52969</u>	
Volt. Ag = 0,2546		Cl = 0,08298	$n_a = \frac{0,05254}{0,08298} = 0,633$	$n_c = \frac{0,05181}{0,08298} = 0,624$

<sup>(1)</sup> Loco citato.

<sup>(2)</sup> Zeits. f. physik. Chem. XXVII, pag. 43, 1898.

In altra esperienza che qui non riporto, ebbi valori un po' più bassi e precisamente  $n_a = 0,564$ ,  $n_c = 0,568$ ; però ritengo questi ultimi meno attendibili perchè le soluzioni intermedie erano poco soddisfacenti.

Nel lavoro di Bein precedentemente citato, il cloroione per il cloruro ramico in soluzione acquosa e per una concentrazione di sale di 0,3439 per 100 è stato trovato il numero di trasporto  $n_c = 0,595$ , tenendo conto solo della soluzione al catodo. L'autore, come dissi, osservò la formazione del cloruro rameoso all'anodo.

### Cloruro di cadmio.

Anche nell'elettrolisi di questo sale in soluzione metilica si incontrano le stesse difficoltà osservate in casi precedenti per quanto riguarda le soluzioni che attorniano il catodo. Anche qui si osserva, più o meno a seconda della concentrazione, della soluzione e della durata dell'elettrolisi, la formazione di un deposito bianco aderente al platino dell'elettrodo e al metallo che si deposita; questo deposito si forma anche sulle pareti del recipiente in vicinanza dell'elettrodo, e va estendendosi verso le soluzioni intermedie. Probabilmente si tratta di cloruri basici o complessi che rispondono a formole nelle quali il rapporto tra il cloro ed il cadmio non è più  $\text{Cl}_2 \text{ Cd}$ , ma contengono quantità di cloro minore. Difatti, tanto in questo deposito come nella soluzione che lo attornia, nelle diverse determinazioni che ho fatto di cadmio e di cloro, ho trovato valori un po' oscillanti, ma sempre inferiori a  $(\text{Cl}_2 \text{ Cd})$  e avvicinatisi piuttosto a  $(\text{Cl Cd})$ . Ritengo perciò assai probabile che anche l'alcool metilico entri nella formazione di questi depositi, i quali risultano dalla sostituzione di atomi di cloro con residui dell'alcool metilico specie di sali basici ossimetilici, analogamente a quanto dissi già per il nitrato di rame ecc. Naturalmente a questa formazione probabilmente contribuisce la capacità dei sali alogenici di cadmio di dare, come è noto dai lavori di Hittorf, Lenz e altri, delle molecole polimere capaci di scindersi in ioni complessi contenenti l'alogeno e il metallo.

Anche l'anodo talvolta si ricopre di un leggiero strato di sale basico, il quale scompare quasi completamente se il cadmio usato come elettrodo viene bene amalgamato. Di questi depositi si potè tener conto disciogliendoli in acido nitrico e determinandovi poi il cloro. Le determinazioni sono state fatte tanto titolando col metodo Vohlard il cloro contenuto, quanto determinando il cadmio allo stato di solfuro o di solfato. La necessità di queste determinazioni è tanto maggiore, in quanto che se all'anodo si usa cadmio amalgamato e poi si discioglie in acido nitrico non troppo diluito, si possono formare delle piccole quantità di nitrato mercurioso che precipitano cloro per loro conto e disturbano assai le determinazioni.

Anche qui come precedentemente riporto solo il cloro trovato e calcolato.

Apparecchio III. Anodo di cadmio amalgamato e catodo di platino.

Sale contenuto in 100 di soluzione 1,2157.

$$d_4^{25} = 0,79630$$

$$V = 17,9$$

36)	42,1577	0,19834	0,22365	+ 0,02531	}	0,03467
		Cloro aderente all'anodo nei sali basici . . . . .	0,00740	+ 0,00740		
	8,1565	0,04331	0,04508	+ 0,00196	}	0,07408
	13,1322	0,06207	0,04579	— 0,01628		
	29,4830	0,16785	0,11005	— 0,05780	}	0,03976
		Cloro aderente al catodo nei sali basici . . . . .	0,03976			
		<u>0,47157</u>	<u>0,47173</u>	0,07408 — 0,03976 =		0,03432

$$\text{Volt. Ag} = 0,1435 \quad \text{Cl} = 0,04713 \quad n_a = \frac{0,03467}{0,04717} = 0,735 ; n_c = \frac{0,03432}{0,04713} = 0,728$$

37)	39,5280	0,18601	0,20590	+ 0,01989	}	0,2338
		Cloro aderente all'anodo nei sali basici . . . . .	0,00220	+ 0,00220		
	5,6980	0,02683	0,02822	+ 0,00139	}	0,05427
	15,9140	0,07504	0,07011	— 0,00493		
	36,4800	0,17246	0,12312	— 0,04934	}	0,03130
		Cloro aderente al catodo nei sali basici . . . . .	0,03130			
		<u>0,46034</u>	<u>0,46085</u>	0,05427 — 0,03130 =		0,02297

$$\text{Volt. Ag} = 0,0950 \quad \text{Cl} = 0,03122 \quad n_a = \frac{0,02338}{0,03122} = 0,748 ; n_c = \frac{0,02297}{0,03122} = 0,736$$

Sale contenuto in 100 di soluzione 0,8757. V = 26,3.

38)	36,4305	0,12364	0,14730	+ 0,02366	}	0,03078
		Cloro aderente all'anodo nei sali basici . . . . .	0,00632	+ 0,00632		
	6,1350	0,02085	0,02165	+ 0,00080	}	0,03134
	15,0273	0,05116	0,04315	— 0,00801		
	28,8717	0,09838	0,07100	— 0,02733	}	0,00250
		Cloro aderente al catodo nei sali basici . . . . .	0,00250			
		<u>0,29398</u>	<u>0,29192</u>	0,03134 — 0,00250 =		0,02880

$$\text{Volt. Ag} = 0,1450 \quad \text{Cl} = 0,0475 \quad n_a = \frac{0,03078}{0,04750} = 0,648 ; n_c = \frac{0,02880}{0,0475} = 0,606$$

Apparecchio I.

Sale contenuto in 100 di soluzione 0,5852. V = 39,4.

39)	8,3614	0,01795	0,02201	+ 0,00406	}	0,00636
		Cloro aderente all'anodo nei sali basici . . . . .	0,00230	+ 0,00230		
	4,7132	0,01082	0,01029	— 0,00053	}	0,01107
	4,3930	0,00987	0,01171	— 0,00184		
	11,2524	0,02578	0,01704	— 0,00870	}	0,00320
		Cloro aderente al catodo nei sali basici . . . . .	0,00320			
		<u>0,06442</u>	<u>0,06655</u>	0,01107 — 0,0032 =		0,00787

$$\text{Volt. Ag} = 0,032 \quad \text{Cl} = 0,0105 \quad n_a = \frac{0,0636}{0,0105} = 0,605 ; (n_c) ?$$

40)	9,2178	0,02107	0,02928	+ 0,00821	} 0,00965
		Cloro aderente all'anodo nei sali basici . . . . .	0,00144	+ 0,00144	
	5,1270	0,01172	0,01118	— 0,00054	} 0,01409
	4,3546	0,00995	0,00994	— 0,00001	
	8,4254	0,01939	0,00585	— 0,01354	
		Cloro aderente al catodo nei sali basici . . . . .	0,00421		
		0,06213	0,06190	0,01409 — 0,00421 = 0,0988	
Volt. Ag = 0,0486   Cl = 0,0160 $n_a = \frac{0,00965}{0,0160} = 0,603$ ; $n_c = \frac{0,0988}{0,0160} = 0,615$					

In qualcuna di queste determinazioni, e precisamente in quelle n. 38 e n. 39, deve essere avvenuto un piccolo errore causato dal fatto che trattandosi di soluzioni diluite, e per il n. 39 di relativamente piccole quantità di soluzione, si dovette fare su tutta la porzione di soluzione la separazione del cadmio allo stato di sale basico e poi di quello disciolto e quindi la determinazione di cloro. Questo errore per quanto piccolo, deve influire notevolmente sul numero di trasporto, cosicchè questo risulta un po' diverso ai due elettrodi. Però pare certa la diminuzione del numero di trasporto in questo sale con l'aumentare della diluizione.

Hittorf <sup>(1)</sup> aveva ottenuto per il cloruro di cadmio in soluzione acquosa i seguenti valori:

Acqua sopra 1 di sale	Numero di trasporto del cloro
1,27	1,015
1,98	0,873
2,76	0,779
3,36	0,772
5,76	0,744
98,7	0,725
191,8	0,708

Più recentemente il W. Bein <sup>(2)</sup> trovò a temperatura tra 20° e 24°:

191,4	0,570
192,4	0,565
1079,9	0,557

Secondo lo stesso autore <sup>(3)</sup> hanno una sensibile influenza sopra questi numeri di trasporto i setti porosi e le membrane che servono alla separazione dei diversi strati.

In un lavoro di G. Kümmel <sup>(4)</sup> sopra il numero di trasporto dei sali di Zn e di Cd in soluzioni assai diluite, l'autore dimostra la grande difficoltà di queste mi-

<sup>(1)</sup> Ostwald, Lehrb. All. II, pag. 617.

<sup>(2)</sup> Zeits. f. physik. Chem. XXVII, pag. 43-43, ann. 1898.

<sup>(3)</sup> Zeits. f. physik. Chem. XXVIII, pag. 447.

<sup>(4)</sup> Wied. Ann. 64°, 655-679 (1898).

sure e ritiene che per piccole densità di corrente sono gravi cause perturbatrici la separazione di idrogeno e la formazione di ossidrili ai due elettrodi dipendente dalle piccole quantità di alcali dovute alla soluzione del vetro dei recipienti. Ritiene altra causa d'errore l'ossigeno sciolto negli elettrodi, mentre esclude completamente come inverosimile una scomposizione primaria dell'acqua. I valori trovati da questo autore per il numero di trasporto a temperatura ordinaria controllati col mezzo dei rapporti esistenti per le forze elettromotrici di pile a concentrazione sono i seguenti:

Acqua per 1 di sale	V	
545	100	0,565
1161	1786	0,581
2322	357,2	0,581
		media 0,576

Sempre in soluzione acquosa Kohlrausch e Holborn (1) danno i valori seguenti:

V =	0,14	0,5	1	10	50	100
n =	0,995	0,745	0,686	0,62	0,58	0,57

Riassumendo dunque per il numero di trasporto del cloroione nel cloruro di rame e nel cloruro di cadmio in soluzione metilica, avrei trovato i seguenti valori medi:

Cl <sub>2</sub> Cu	Cloruro di rame	{	v = 5,3	16,4	
		{	n = 0,642	0,628	
Cl <sub>2</sub> Cd	Cloruro di cadmio	{	v = 17,9	26,2	39,4
		{	n = 0,731	0,741	0,648 ; 0,609

A questi valori si può aggiungere quello trovato da A. Campetti pel cloruro di litio in alcool metilico:

Cl Li	Cloruro di litio	{	v =	
		{	n = 0,64	

#### Ioduro di cadmio.

Nella elettrolisi di questo sale in soluzione metilica avviene solo eccezionalmente la formazione di quei sali basici al catodo che tanto disturbano le misure; e anche quando si formano si tratta sempre di piccolissime quantità. Anche qui, nei casi in cui venne notata questa formazione, si fece la determinazione di iodio anche sopra il prodotto della soluzione del cadmio elettrolizzatosi disciolto in acido solforico diluito. Sembra che nelle soluzioni più diluite ed in quelle nelle quali la durata dell'elettrolisi è stata maggiore, si abbia questa piccola separazione di sale insolubile. L'iodio contenuto è così poco, che ho creduto conveniente nelle soluzioni più diluite fare la determinazione complessiva anzichè la misura separata.

(1) Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, pag. 201.

Apparecchio I. Anodo di cadmio; catodo di platino.

Sale contenuto in 100 di soluzione gr. 4,706.

$$d_4^{25} = 0,82431$$

$$V = 9,428$$

	P	p(I)	p <sub>1</sub> (I)	d	
41)	12,8956	0,41044	0,65937	+ 0,24893	
	4,3060	0,14129	0,12622	— 0,01507	} 0,24912
	4,2700	0,14390	0,06850	— 0,07540	
	8,8776	0,28424	0,12559	— 0,15865	
		0,97987	0,97968		

$$\text{Volt. Ag} = 0,1504 \quad I = 0,17679 \quad n_a = \frac{0,24893}{0,17679} = 1,408 ; n_c = \frac{0,24912}{0,17679} = 1,409$$

$$\text{media } n = 1,4085$$

42)	11,2326	0,36177	0,46696	+ 0,10519	} 0,10665
	4,1464	0,10256	0,10402	+ 0,00146	
	5,6856	0,18877	0,12178	— 0,06699	} 0,10984
	8,6154	0,25470	0,21185	— 0,04285	
		Aderente al catodo	0,00310		
		0,90780	0,90771		0,10984 - 0,00310 = 0,10674

$$\text{Volt. Ag} = 0,0644 \quad I = 0,0757 \quad n_a = \frac{0,10665}{0,07570} = 1,409 ; n_c = \frac{0,10674}{0,07570} = 1,410$$

$$\text{media } n = 1,4095$$

Sale contenuto in 100 di soluzione gr. 2,404.

$$d_4^{25} = 0,80672$$

$$V = 18,8$$

43)	10,4384	0,17043	0,32349	+ 0,15306	} 0,15723
	3,0266	0,05038	0,05455	+ 0,00417	
	3,9744	0,06682	0,04440	— 0,02242	} 0,15448
	11,5306	0,19549	0,06343	— 0,13206	
		0,48312	0,48588		

$$\text{Volt. Ag} = 0,1042 \quad I = 0,12248 \quad n_a = \frac{0,15723}{0,12248} = 1,283 ; n_c = \frac{0,15448}{0,12248} = 1,261$$

$$\text{media } n = 1,272$$

44)	6,3428	0,10309	0,21549	+ 0,11240	} 0,11895
	2,7212	0,04525	0,05074	+ 0,00549	
	5,1100	0,08520	0,08626	+ 0,00106	} 0,12031
	10,6960	0,18127	0,06189	— 0,12031	
		0,41481	0,41438		

$$\text{Volt. Ag} = 0,0790 \quad I = 0,09286 \quad n_a = \frac{0,11895}{0,09286} = 1,280 ; n_c = \frac{0,11895}{0,09286} = 1,295$$

$$\text{media } n = 1,287$$



Sale contenuto in 100 di soluzione gr. 1,116.

$$d_4^{25} = 0,79602$$

$$V = 41,18$$

45)	8,9160	0,06817	0,14515	+ 0,07698	} 0,07844
	3,2674	0,02478	0,02283	— 0,00195	
	4,1112	0,03196	0,02029	— 0,01167	
	11,9454	0,09324	0,02837	— 0,06482	
		<u>0,21815</u>	<u>0,21664</u>		

$$\text{Volt. Ag} = 0,0544 \quad I = 0,06394 \quad n_a = \frac{0,07698}{0,06394} = 1,205 ; n_c = \frac{0,07844}{0,06394} = 1,227$$

$$\text{media } n = 1,219$$

46)	8,6136	0,06609	0,12001	+ 0,05392	} 0,05286
	3,7712	0,02923	0,02537	— 0,00387	
	5,0040	0,03891	0,02410	— 0,01381	
	11,2112	0,08719	0,05201	— 0,03518	
		<u>0,22143</u>	<u>0,22149</u>		

$$\text{Volt. Ag} = 0,0378 \quad I = 0,0444 \quad n_a = \frac{0,05392}{0,0444} = 1,214 ; n_c = \frac{0,05286}{0,0444} = 1,190$$

$$\text{media } n = 1,202$$

L'esistenza dei numeri di trasporto interi per l'anione porta a numeri negativi per il catione; questo fatto è stato già osservato come ho detto in principio del presente lavoro, e si spiega con l'esistenza di molecole complesse che si scindono in ioni complessi.

Riassumendo, dunque, i numeri di trasporto dell'iodio nell'ioduro di cadmio sciolto in alcool metilico sarebbero i seguenti:

V = 9,428		V = 18,8		V = 41,18	
anodo	catodo	anodo	catodo	anodo	catodo
1,408	1,409	1,283	1,261	1,205	1,227
1,409	1,410	1,260	1,237	1,216	1,190
		1,280	1,295		
media	1,409		1,270		1,211

L'ioduro di cadmio, come ho accennato in principio del presente lavoro, fu oggetto di molti studi in solventi e miscugli di solventi diversi.

Hittorf <sup>(1)</sup> per il primo misurò il numero di trasporto dell'anione in soluzione acquosa a varie concentrazioni, in soluzione nell'alcool etilico assoluto e in alcool amilico.

Qualche determinazione in soluzione acquosa fu fatta anche da W. Bein <sup>(2)</sup> re-

<sup>(1)</sup> Loco citato,

<sup>(2)</sup> Loco citato.

centemente per studiare l'influenza delle membrane o dei setti porosi che separano gli strati.

Anche G. Kümmer (1) studiò il numero di trasporto di soluzioni acquose diluissime di ioduro di cadmio e trovò i seguenti valori:

Peso di solvente per 1 di sale	V	$\kappa$
263,2	100	0,554
515	188,6	0,561
547	200	0,543
1082	400	0,550

In miscugli diversi di alcool etilico e di acqua abbiamo le misure di Lenz (2) pure già accennate precedentemente. Credo utile di riportare qui sotto di confronto i valori ottenuti da Hittorf in acqua, alcool etilico e amilico di confronto con quelli che io ho ottenuto in alcool etilico. S rappresenta il peso di solvente per 1 di sale disciolto,  $\kappa$  il numero di trasporto dell'iodio.

Acqua		Alcool etilico		Alcool metilico		Alcool amilico	
S	$\kappa$	S	$\kappa$	S	$\kappa$	S	$\kappa$
		1,11	2,102				
		1,39	2,001				
1,83	1,258	1,70	1,909				
		2,19	1,848				
3,04	1,192	2,47	1,823			3,18	2,3
4,28	1,140	8,38	1,552				
18,12	0,931	37,20	1,318	20,28	1,409		
69,6	0,642			40,60	1,270		
166,7	0,613			88,64	1,211		

Per quanto riguarda il confronto dei valori di  $\kappa$  nei vari solventi, sul quale poi avrò occasione di ritornare, mi basta ora far notare come nelle soluzioni metiliche questi valori ottenuti dall'ioduro di cadmio si avvicinino assai più a quelli ottenuti nelle soluzioni etiliche, per corrispondenti diluizioni, che non a quelli avuti in soluzioni acquose.

Da questi ultimi anzi siamo assai lontani, quantunque le diluizioni sieno abbastanza forti. Ad esempio, in soluzione acquosa si ha  $\kappa = 1,258$  con una quantità di solvente di 1,83, mentre in soluzione metilica per avere lo stesso valore occorre una quantità di solvente di circa 20 volte maggiore, e per l'alcool etilico una quantità intorno a 40 volte più grande, mentre poi per avere il numero di trasporto 1,40 occorrono 20 di alcool metilico e solo 25 di alcool etilico.

Apparirebbe dunque che anche in alcool metilico esistono molecole complesse di ioduro di cadmio in quantità minore, per una egual quantità di solvente, di quelle

(1) Loco citato.

(2) Loco citato.

che esistono in alcool etilico. Questo però non starebbe nel rapporto già notato nei confronti fatti per altri sali (1) riguardo alla forza ionizzatrice dei due solventi. La maggior forza ionizzatrice dell'alcool metilico rispetto all'etilico sembra appaia più evidente nelle soluzioni più diluite. Questo si capisce quando si pensi che assai probabilmente alla formazione delle molecole complesse contribuisce l'azione del solvente stesso, come per una specie di affinità sua propria, indipendente dalla forza ionizzatrice; questa azione del solvente agisce in direzione contraria alla prima.

Di quale natura possa essere quest'affinità elettiva che si esercita in vario grado fra solvente ed elettrolite disciolto, non è possibile ancora dire; ma man mano che gli studi proseguono, la sua esistenza apparisce sempre più evidente.

Come spiegare altrimenti le numerose anomalie sulla dissociazione? Come spiegare anche con gli attuali risultati precedentemente esposti che il numero di trasporto del Cl nel cloruro di cadmio è prossimo al valore ottenuto in soluzione acquosa anche a diluizioni non molto discoste, mentre nell'ioduro le differenze sono così forti? Ripeto sopra ciò avrò occasione di ritornare.

#### Ioduro di litio.

Durante l'elettrolisi di questo sale fatta nell'apparecchio I a due membrane con anodo di cadmio amalgamato e catodo di platino, ho osservato in alcune soluzioni la separazione di piccole quantità di iodio quando queste soluzioni venivano diluite con acqua e acidulate con acido solforico diluito. Nelle soluzioni più concentrate all'anodo si è avuto un deposito leggerissimo contenente iodio e che io ritengo formato da ioduro doppio di litio e cadmio. Nelle soluzioni dove questi prodotti secondari sono apparsi, ne ho fatto la determinazione disciogliendoli in acqua acidulata con acido solforico diluito e determinandovi poi l'iodio allo stato di ioduro d'argento. L'iodio liberatosi per acidificazione, venne determinato a parte per mezzo del solito metodo iodometrico.

Nei risultati che qui sotto espongo, riporto la quantità totale di iodio rinvenuto nelle varie porzioni.

##### Apparecchio II.

Sale contenuto in 100 di soluzione gr. 2,087.  $V = 8$ .

	P	$p(I)$	$p_1(I)$	$d$
47)	20,7465	0,40711	0,64744	+ 0,24033
	15,0170	0,29865	0,28225	— 0,01640
	36,7330	0,73478	0,51695	— 0,21783
		<u>1,44054</u>	<u>1,44564</u>	} 0,23423

$$\text{Volt. Ag} = 0,3125 \quad I = 0,36851 \quad n_a = \frac{0,24033}{0,36851} = 0,652 \quad ; \quad n_c = \frac{0,23423}{0,36851} = 0,635$$

media  $n = 0,6315$

(1) G. Carrara, Gazzetta Chimica, XXVII, I, 1897.

48)	18,3390	0,85969	0,58072	+ 0,22103	
	14,4995	0,28909	0,23811	— 0,04098	} 0,21205
	26,9160	0,52160	0,35053	— 0,17107	
		<u>1,17038</u>	<u>1,16936</u>		

$$\text{Volt. Ag} = 0,2950 \quad I = 0,34677 \quad n_a = \frac{0,22103}{0,24677} = 0,637 ; n_c = \frac{0,21205}{0,34677} = 0,611$$

$$\text{media } n = 0,624$$

Sale contenuto in 100 di soluzione gr. 0,374.  $V = 45,4$ .

49)	18,9080	0,06646	0,13239	+ 0,06598	
	15,3155	0,05339	0,02207	— 0,03132	} 0,06521
	30,9760	0,10987	0,07548	— 0,03389	
		<u>0,22922</u>	<u>0,22994</u>		

$$\text{Volt. Ag} = 0,0888 \quad I = 0,10438 \quad n_a = \frac{0,06598}{0,10438} = 0,632 ; n_c = \frac{0,06521}{0,10438} = 0,624$$

$$\text{media } n = 0,628$$

Questi valori sono evidentemente influenzati dalle 2 membrane che servono alla separazione degli strati, come apparisce dalla rilevante differenza che si riscontra nella soluzione intermedia. A queste differenze contribuisce la diffusione rapidissima dei prodotti dell'elettrolisi al catodo (ossidrili e ossimetili).

Ho creduto utile ripetere una determinazione con apparecchio senza membrana, per apprezzarne le differenze.

Apparecchio III. Anodo di cadmio amalgamato e catodo di platino.

Sale contenuto in 100 di soluzione gr. 1,129.  $V = 15,5$ .

50)					
Escluso il Ca	40,9670	0,48703	0,54550	0,10847	} 0,11197
		Aderente all'anodo	0,00350	0,00350	
	15,8205	0,16951	0,14588	0,01363	} 0,10867
Escluso il litio trasportato	37,9847	0,40728	0,31224	0,09504	
		<u>1,01382</u>	<u>1,00712</u>		

$$\text{Volt. Ag} = 0,1593 \quad I = 0,18685 \quad n_a = \frac{0,11197}{0,18685} = 0,599 ; n_c = \frac{0,10867}{0,18685} = 0,581$$

$$\text{media } n = 0,590$$

Kuschel (1) ha fatto con un apparecchio a membrane la determinazione del numero di trasporto dell'ioduro di litio in soluzione acquosa, usando catodo di platino e anodo di cadmio, ed ecco i valori che ha ottenuto all'anodo:

Percentuale di sale	. . .	= 41,74	18,89	8,97	4,39	0,991	0,495	0,187
V	. . . . .	= 0,320	0,708	1,5	3,05	13,5	27,0	71,4
n (numero di trasporto)	. . .	= 0,719	0,712	0,718	0,706	0,692	0,702	0,682

(1) Wiedeman Annalen, 13°, 289, 1881.

I corrispondenti valori riassunti dalle precedenti mie esperienze in alcool metilico danno:

Percentuale di sale . . . =	2,087	1,129	0,374
V . . . . . =	8,0	15,5	45
	anodo	senza membrane	
	catodo	anodo	catodo
n . . . . . =	0,652	0,599	0,632
	0,635	0,580	0,624
	0,637		
Valori medi di n . . .	0,633	0,590	0,628

Mi interessa qui di far notare come i valori ottenuti da Kuschel per le soluzioni acquose di questo sale sieno di assai poco superiori per le stesse diluizioni di quelli ottenuti da me in soluzione metilica; questo fatto si avvera per altre esperienze di Kuschel che riguardano il numero di trasporto del cloro nel cloruro di litio ed il valore trovato da Campetti per questo sale in soluzione metilica.

Infatti, mentre per le soluzioni più diluite Kuschel in soluzione acquosa trova

Percentuale di sale . . . =	0,178	0,4675	1,028	3,438
n . . . . . =	0,674	0,699	0,718	0,839

Campetti in alcool metilico trova

Percentuale di sale . . . =	1,406	1,388	2,978
n . . . . . =	0,638	0,631	0,651

Vedremo come questo fatto sia interessante, perchè uno dei pochi esempi del genere.

#### Ioduro di tetraetilammonio.

Il comportamento all'elettrolisi è perfettamente parallelo a quello della soluzione di ioduro di litio; si nota una maggiore quantità di quel deposito cristallino dendritico di ioduro doppio di cadmio e di tetraetilammonio all'anodo, specialmente nelle soluzioni più concentrate. Questo ioduro doppio è solubile nell'acqua.

Apparecchio II a due membrane.

Percentuale di sale contenuto nella soluzione 1,536. V = 21. t = 22.

51)	23,3295	0,17668	0,19853	+ 0,02185	} 0,02519
	15,3662	0,11654	0,11988	+ 0,00384	
	30,5445	0,23215	0,20681	— 0,02534	
		0,52537	0,52522		

$$\text{Volt. Ag} = 0,0281 \quad I = 0,03303 \quad n_a = \frac{0,02519}{0,03303} = 0,762 ; \quad n_c = \frac{0,02584}{0,03303} = 0,767$$

media n = 0,7645

Apparecchio III senza membrane.

Sale contenuto in 100 di soluzione 0,830.  $V = 38,5$ .

52)	44,2825	0,18099	0,25795	+ 0,07696	
	9,3035	0,08816	0,08742	— 0,00074	} 0,07705
	10,6269	0,04393	0,01333	— 0,03060	
	31,7155	0,13046	0,08475	— 0,04571	
		0,39354	0,39345		

$$\text{Volt. Ag} = 0,0896 \quad I = 0,10532 \quad n_a = \frac{0,07696}{0,10532} = 0,730 ; n_c = \frac{0,07705}{0,10532} = 0,731$$

media  $n = 0,7305$

Ioduro di trimetilsolfina.

Anche in questa soluzione si ha un comportamento perfettamente analogo al precedente durante l'elettrolisi.

Apparecchio III.

Sale contenuto in 100 di soluzione 2,321.  $V = 11$ .

53)	40,5300	0,58263	0,70725	+ 0,12462	
	16,1590	0,23429	0,19790	— 0,02639	} 0,11349
	39,1590	0,56752	0,49040	— 0,07710	
		1,38444	1,39555		

$$\text{Volt. Ag} = 0,1700 \quad I = 0,1998 \quad n_a = \frac{0,12462}{0,1998} = 0,623 ; n_c = \frac{0,11349}{0,1998} = 0,568$$

Questi valori sono incerti, perchè la soluzione intermedia non è soddisfacente.

Riassumendo ora i valori medi trovati per il numero di trasporto dell'iodio nei vari ioduri esaminati abbiamo:

Ioduro di cadmio . . .	{	V =	9,4	18,8	41,18
		n =	1,409	1,270	1,211
Ioduro di litio . . .	{	V =	8	15,5	45
		n =	0,633	(0,590)	0,628
Ioduro di tetraetilammonio	{	V =	21		38,5
		n =	0,764		0,731
Ioduro di trimetilsolfina .	{	V =	11		
		n =	(0,595)		

Acetato di rame.

Sarebbe stato interessante avere il valore del numero di trasporto dell'anione dell'acetato di rame, ed ho fatto una serie di esperienze a questo scopo senza ottenere valori attendibili. La causa di ciò sta in tutti quei fenomeni che abbiamo visto verificarsi sempre durante l'elettrolisi dei sali di rame che avvengono, ora al catodo

e talvolta anche all'anodo, specialmente quando l'anione non è ossidante. Per l'acetato di rame poi si aggiunge l'inconveniente della sua piccola solubilità e della grandissima facilità di dare sali basici. Qui vediamo appunto che all'anodo si separano cristalli e fiocchi di questi sali basici. Anche qui questa formazione va spiegata nella stessa maniera che per il nitrato di rame.

Malgrado la grande incertezza di questi numeri, credo utile tuttavia riportare qui alcune esperienze naturalmente con tutte le riserve possibili e solo per dare una idea dell'andamento di queste reazioni secondarie. Le determinazioni di rame furono fatte col metodo elettrolitico, il calcolo è limitato alle soluzioni al catodo, la temperatura 28°-30°.

Apparecchio II con due membrane. Durata della elettrolisi 36 ore. Anodo di rame e catodo di platino.

Sale contenuto in 100 di soluzione 0,396.  $V = 57,5$ .

	P	$p(\text{Cu})$	$p_1(\text{Cu})$	$d$	
54)	35,9250	0,04850	0,06100	+ 0,01250	
		cristalli e deposito	0,00100		
	13,9525	0,01886	0,01700	— 0,00186	} 0,00921
	17,4803	0,02365	0,01630	— 0,00735	
		0,09101	0,09530	(+ 0,00429 Cu)	

$$\text{Voltmetro } Ag = 0,0558 \quad Cu = 0,01627 \quad n_c = \frac{0,0921}{0,01627} = 0,566$$

55)	33,4740	0,04516	0,06510	+ 0,01994	
		cristalli e deposito	0,00520		
	13,0388	0,01768	0,01500	— 0,00262	} 0,01622
	20,0175	0,02710	0,01350	— 0,01360	
		0,08989	0,09880	(+ 0,00891 Cu)	

$$\text{Voltmetro } Ag = 0,0895 \quad Cu = 0,0261 \quad n_c = \frac{0,01622}{0,0061} = 0,621$$

Questa esperienza durò 44 ore.

#### Acetato di cadmio.

Nella elettrolisi di questo sale si osserva solo nelle soluzioni più concentrate una piccolissima separazione di sale basico insolubile; però questo si forma quando venga lasciata in contatto la soluzione con cadmio, specialmente se spugnoso, in presenza dell'aria. Si osserva in questi casi che, per aggiunta di acqua alla soluzione limpida, si separano dei fiocchi gelatinosi di idrato e di acetato basico di cadmio e la quantità totale di cadmio si trova così molto aumentata. Naturalmente in queste soluzioni non si può calcolare il numero di trasporto.

Come esempio di questo fenomeno riporto qui una esperienza (n. 56) nella quale la soluzione al catodo ha disciolto tanto cadmio da superare la concentrazione primitiva, debbo però notare che qui il contatto della soluzione con il metallo è durato qualche ora senza il passaggio della corrente. Le determinazioni di cadmio sono state fatte tanto allo stato di ossido che di solfato.

Apparecchio I. Anodo di cadmio; catodo di Pt.

Percentuale di sale contenuto nella soluzione 1,487.

$$d_4^{25} = 0,79666$$

$$V = 19,4$$

	P	p(Cd)	p <sub>1</sub> (Cd)	d
56)	9,7050	0,07010	0,08277	+ 0,01267
	3,8394	0,02781	0,02782	+ 0,00001
	2,5466	0,01848	0,01575	— 0,00273
	10,7590	0,07781	0,08435	(+ 0,00654)
		0,19420	0,21069	(+ 0,01649)

$$\text{Volt. Ag} = 0,1072 \quad \text{Cd} = 0,05558 \quad n_a = \frac{0,01267}{0,05558} = 0,246$$

57)	10,0002	0,07216	0,09012	+ 0,01796	} 0,01802
	3,4932	0,02549	0,02555	+ 0,00006	
	2,5896	0,01881	0,01522	— 0,00359	} 0,01906
	12,4970	0,09074	0,07527	— 0,91547	
		0,20720	0,20614		

$$\text{Volt. Ag} = 0,1506 \quad \text{Cd} = 0,07808 \quad n_a = \frac{0,01802}{0,07808} = 0,231 ; n_c = \frac{0,01906}{0,07808} = 0,244$$

Percentuale di sale contenuto nella soluzione 0,797.

$$d_4^{25} = 0,79271$$

$$V = 36,4$$

57)	9,0532	0,03503	0,04480	+ 0,00977	} 0,00953
	2,7262	0,01058	0,00962	— 0,00096	
	2,6388	0,01025	0,00822	— 0,00203	
	14,8318	0,05756	0,05102	— 0,00654	
		0,11352	0,11376		

$$\text{Volt. Ag} = 0,1110 \quad \text{Cd} = 0,05755 \quad n_a = \frac{0,00977}{0,05755} = 0,169 ; n_c = \frac{0,00953}{0,05755} = 0,165$$

Debbo notare che questa esperienza durò 50 ore e la temperatura oscillò fra 24° e 26°.

Acetato di litio.

Apparecchio II a due membrane. Anodo di cadmio e catodo di platino.

Percentuale di sale contenuto nella soluzione 2,349.

$$d_4^{25} = 0,80203$$

$$V = 3,5$$



		$p(\text{Li})$	$p(\text{Li})$		
59)	21,8443 — (0,2528 di Cd)	0,05414	0,03998	— 0,01416	} 0,01532
	12,3160	0,03071	0,02955	— 0,00116	
	31,1172 — (0,0469 Li)	0,07816	0,09360	+ 0,01554	
		0,16301	0,16813		

$$\text{Volt. Ag} = 0,4877 \quad \text{Li} = 0,03160 \quad n_a = \frac{0,01532}{0,03160} = 0,484 ; \quad n_c = \frac{0,01554}{0,03160} = 0,491$$

valore medio per Li  $n = 0,487$   
per  $(\text{CH}_3\text{COO})$   $n = 0,513$

60)	19,6935 — (0,3736 di Cd)	0,04864	0,02736	— 0,02128	} 0,02209
	12,7785	0,03186	0,03105	— 0,00081	
	31,0175 — (0,0437 di Li)	0,07774	0,10067	+ 0,022930	
		0,15324	0,15908		

$$\text{Volt. Ag} = 0,7206 \quad \text{Li} = 0,04670 \quad n_a = \frac{0,02209}{0,04670} = 0,473 ; \quad n_c = \frac{0,02293}{0,04670} = 0,491$$

valore medio per Li  $n = 0,481$   
per  $(\text{CH}_3\text{COO})$   $n = 0,519$

Se anche qui vogliamo riassumere i valori ottenuti per il numero di trasporto dell'acetone, salve tutte le riserve fatte specialmente per quanto riguarda l'acetato di rame, si ha:

$$\begin{aligned} \text{Acetato di rame} & \cdot \begin{cases} V = 19,4 & 36,4 \\ n = 0,243 & 0,167 \end{cases} \\ \text{Acetato di cadmio} & \begin{cases} V = 57,5 \\ n = (0,568) \end{cases} \\ \text{Acetato di litio} & \cdot \begin{cases} V = 3,5 \\ n = 0,516 \end{cases} \end{aligned}$$

#### Solfato di rame.

È noto come il solfato di rame completamente deacquificato si scioglia nell'alcool metilico colorandosi in un bel verde; questa soluzione però avviene solo se l'alcool è anidro. Il solfato di rame anidro venne prima trattato con alcool metilico puro ripetute volte per asportare le piccole tracce di acido solforico che eventualmente si fossero formate durante il riscaldamento a  $230^\circ$  per privarlo dell'acqua di cristallizzazione.

L'elettrolisi procede regolare usando anodo di rame e catodo di platino; però, quando la durata non è eccessiva; in caso contrario si formano sali basici al catodo; non ho potuto constatare la formazione di ossido rameoso. La determinazione del rame venne fatta col metodo elettrolitico.

La soluzione contiene gr. 3,248 di sale per 100.

$$d_4^{25} = 0,82311$$

$$V = 5,95$$

Apparecchio I.

	P	p(Cu)	p <sub>1</sub> (Cu)	d	
61)	9,2172	0,11803	0,13580	+ 0,01777	
	3,2868	0,04230	0,04200	— 0,00070	} 0,01765
	3,1830	0,04095	0,04100	— 0,00005	
	14,8240	0,19195	0,17505	— 0,01690	
		<u>0,39323</u>	<u>0,39385</u>		

$$\text{Volt. Ag} = 0,1710 \quad \text{Cu} = 0,04986 \quad n_a = \frac{0,01777}{0,04986} = 0,356 ; n_c = \frac{0,01765}{0,04986} = 0,354$$

$$\text{media } n = 0,355$$

62)	11,2250	0,14396	0,15880	+ 0,01484	
	3,4404	0,04428	0,04400	— 0,00028	} 0,01490
	4,0232	0,05182	0,05020	— 0,00162	
	10,9306	0,14100	0,12800	— 0,01300	
		<u>0,38106</u>	<u>0,38100</u>		

$$\text{Volt. Ag} = 0,1410 \quad \text{Cu} = 0,04111 \quad n_a = \frac{0,01484}{0,04111} = 0,361 ; n_c = \frac{0,01490}{0,04111} = 0,362$$

$$\text{media } n = 0,361$$

63)	8,8038	0,11255	0,13420	+ 0,02265	
	3,9870	0,05153	0,05040	— 0,00093	} 0,02448
	3,4176	0,04400	0,04320	— 0,00080	
	13,8316	0,17895	0,15620	— 0,02275	
		<u>0,38703</u>	<u>0,38400</u>		

$$\text{Volt. Ag} = 0,2224 \quad \text{Cu} = 0,06486 \quad n_a = \frac{0,02265}{0,06486} = 0,350 ; n_c = \frac{0,02448}{0,06486} = 0,377$$

$$\text{media } n = 0,363$$

64)	11,3128	0,14489	0,16280	+ 0,01781	} 0,02045
	5,8094	0,07484	0,07220	+ 0,00264	
	13,2688	0,17144	0,14980	— 0,02164	
			<u>0,38480</u>		

$$\text{Volt. Ag} = 0,2112 \quad \text{Cu} = 0,06158 \quad n_a = \frac{0,01781}{0,06158} = 0,332 ; n_c = \frac{0,02164}{0,06158} = 0,351$$

$$\text{media } n = 0,342$$

Il valore medio delle varie determinazioni sarebbe perciò  $n = 0,356$ .

In soluzione acquosa il numero di trasporto dell'anione  $\text{SO}_4$  è, secondo Hittorf:

$v =$	1,53	2,89	6,35
$n =$	0,288	0,325	0,355

secondo Kirmis:

$v =$	1,80	2,00	6,1	12,7
$n =$	0,299	0,310	0,345	0,359

secondo Wiedemann:

$v =$	2,0	2,5	4,2
$n =$	0,360	0,355	0,339

Come si vede un valore tanto prossimo a quello da me trovato in alcool metilico a  $v=5,95$   $n=0,356$  che si può considerare eguale al valore massimo ottenuto in soluzione acquosa.

### Influenza del solvente sul numero di trasporto.

In uno studio sopra i numeri di trasporto, una delle più importanti questioni che facilmente si presenta è quella dell'influenza della quantità e della qualità del solvente sopra questi valori e di che natura sia questa azione.

Si dice, e anche recentemente è stato ripetuto <sup>(1)</sup>, che gli elettroliti, specialmente quelli biionici, in soluzione acquosa danno dei valori costanti o quasi quando la concentrazione della soluzione vari di poco intorno a 0,5 di molecola per litro ( $v=2$ ).

Esperienze dirette di Hittorf hanno provato questo fatto sopra il  $\text{ClK} - \text{BrK} - \text{IK} - \text{ClO}_3\text{K} - \text{NO}_3\text{K} - \text{ClNH}_4 - \text{NO}_3\text{Ag}$  ecc., e così pure quelle di Loeb e Nernst <sup>(2)</sup> per diversi sali d'argento. Si è anche notato che sali di litio alogenici, come ho già accennato a suo tempo <sup>(3)</sup>, e di metalli alcalino terrosi <sup>(4)</sup>, facevano eccezione perchè davano delle oscillazioni sensibili.

Non bisogna però credere che queste oscillazioni nei valori dei numeri di trasporto non esistano anche in quei sali che sono ritenuti capaci di dare valori costanti. In generale si osserva che i numeri di trasporto degli anioni dello stesso sale in soluzione acquosa diminuiscono con l'aumentare della diluizione, e tendono a divenire costanti solo a forti diluizioni. Questo tanto per i sali costituiti da due ioni, come per quelli costituiti da più di due. Però alle volte succede il contrario e cioè, invece di essere quelli dell'anione che diminuiscono sono quelli del catione, cosicchè con l'aumentare della diluizione il numero di trasporto dell'anione aumenta, tendendo però sempre ad un valore costante limite.

Per avere un'idea del fatto, basterà dare un'occhiata ai numeri esposti nella tabella che qui sotto riporto <sup>(5)</sup>, dove sono i valori dei numeri di trasporto degli anioni ottenuti direttamente o calcolati per interpolazione.

<sup>(1)</sup> A. Noyes, Zeits. f. physik. Chemie 36°, 64 (1901).

<sup>(2)</sup> Memoria citata.

<sup>(3)</sup> Kuschel, Wied. Ann. 14, 289 (loco citato).

<sup>(4)</sup> Bein, Zeits. f. physik. Chem. 27-50 (1898); Hopfgartner, Zeits. f. physik. Chem. 25-137 (1898).

<sup>(5)</sup> Kohlrausch und Holhorn, libro citato, pag. 201.

TABELLA I.

SALE	$v=100$	$v=50$	$v=20$	$v=10$	$v=5$	$v=2$	$v=1$	$v=\frac{1}{2}$	$v=0.5$	$v=\frac{1}{3}$	$v=0.2$	$v=0.14$	$v=0.1$
$\left. \begin{array}{c} \text{K } \left\{ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Br} \\ \text{I} \end{array} \right\} \\ \text{NH}_4 \text{ Cl} \end{array} \right\} \dots$	0.506	0.507	0.507	0.508	0.509	0.513	0.514	0.515	0.515	0.516	..	..	..
Na Cl . . . .	..	..	0.614	0.617	0.620	0.626	0.637	0.640	0.642	0.646	0.650	..	..
H Cl . . . .	..	..	0.172	0.172	0.172	0.173	0.176	0.180	0.185	0.200	0.238	0.292	..
Li Cl . . . .	0.63	0.65	0.67	0.69	0.71	0.73	0.739	0.741	0.745	0.752	0.763	0.774	..
$\frac{1}{2}$ Ba Cl <sub>2</sub> . .	0.56	0.565	0.575	0.585	0.595	0.615	0.640	0.650	0.657	..	..	..	..
$\frac{1}{2}$ Cu SO <sub>4</sub> . .	..	0.62	0.626	0.632	0.643	0.668	0.696	0.714	0.720	..	..	..	..
$\frac{1}{2}$ Ca Cl <sub>2</sub> . .	0.58	0.59	0.61	0.64	0.66	0.675	0.686	0.695	0.700	0.710	0.737	0.764	0.79
$\frac{1}{2}$ Mg Cl <sub>2</sub> . .	..	..	0.63	0.66	0.68	0.69	0.709	0.718	0.729	0.747	0.776	0.799	..
K NO <sub>3</sub> . . . .	..	..	..	0.497	0.496	0.492	0.487	0.482	0.479	..	..	..	..
Na NO <sub>3</sub> . . . .	..	..	..	0.615	0.614	0.612	0.611	0.610	0.608	0.603	0.585	..	..
Ag NO <sub>3</sub> . . . .	0.528	0.528	0.528	0.528	0.527	0.519	0.501	0.487	0.476	..	..	..	..
Na CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> . .	..	..	..	0.44	0.43	0.43	0.425	0.422	0.421	0.417	..	..	..

Ora, se si comprende l'esistenza di un limite o di una tendenza al limite nelle conducibilità elettriche molecolari con l'aumentare del solvente, per il fatto che l'aumento del numero degli ioni è appunto limitato dalla completa scissione della molecola, non si comprende, nè si spiega con lo stesso criterio, una simile tendenza nei numeri di trasporto.

E infatti, siccome la formazione degli ioni è contemporanea per ioni di carica elettrica opposta, la velocità relativa di ognuno dovrebbe essere indipendente dal loro numero.

Se poi si volesse invocare una diversità dell'attrito elettrolitico, fra l'anione e il catione, e fra questi e le molecole non dissociate, occorrerebbe sempre ammettere l'esistenza di una relazione o rapporto fra le variazioni del grado di dissociazione e quelle del numero di trasporto corrispondente, mentre invece questo non esiste affatto. E difatti, basterà a dimostrarlo il confronto fra il grado di dissociazione  $\alpha$  dedotto dalla conducibilità elettrica a 18° ed i numeri di trasporto.

ClK :

$v$	$\alpha$	diff. %	$n$	diff. %
0,333	0,679		0,516	
100,	0,942	27,9	0,506	0,197

IK :

0,333	0,739			
100,	0,954	23,5	il numero di trasporto è identico.	

Per l'acido cloridrico :

$\nu$	$\alpha$	diff. %	$n$	diff. %
0,338	0,581		200	
20,	0,964	39,7	172	0,161
0,338	0,581		200	
2,	0,878	33,4	173	0,157

Così dunque, pur rimanendo inalterato il numero di trasporto, le differenze nel grado di dissociazione variano del 5 o 6 % e gli esempi si potrebbero moltiplicare a volontà.

Per spiegare dunque le variazioni del numero di trasporto con l'aumentare della diluizione, occorre che l'aumento del solvente determini una modificazione nella natura stessa di alcuni ioni già esistenti in soluzione producendo una omogeneità completa nel tipo degli ioni, scomponendo cioè gli ioni complessi in ioni semplici; cosicchè, quando nella soluzione si ha un tipo solo per ognuno degli ioni opposti, si ha la costanza nel valore del numero di trasporto. Un'altra causa di variazione nei numeri di trasporto può essere una reazione fra solvente e sostanza disciolta, per la quale si formano degli altri ioni (idrolisi). Però questa causa non dovrebbe avere la stessa influenza dell'altra, e le differenze dovrebbero piuttosto aumentare che diminuire con l'aumento della diluizione.

Questa formazione di ioni complessi, come è noto, è stata già invocata da Hittorf per spiegare le anomalie esistenti nei numeri di trasporto dei sali di cadmio alogenici, per i quali si avevano a piccola diluizione dei numeri di trasporto per l'anione che superavano l'unità e perciò risultavano valori negativi per il catione. Questa spiegazione venne estesa a diversi casi analoghi, quando cioè si trattava di sali, i quali avevano la tendenza a formare i così detti sali doppi. Ora, però, con l'estendersi delle ricerche dei numeri di trasporto, questa stessa ipotesi si è invocata anche per sali che non rivelano così evidente questa attitudine. A. Noyes (<sup>1</sup>), per esempio, ritiene che nelle soluzioni di cloruro di bario possano esistervi ioni  $(Ba \overset{+}{Cl}_2)$   $(Ba \overset{++}{Cl}_4)$  contrariamente a Bein (<sup>2</sup>), il quale ritiene che le differenze nei numeri di trasporto del cloro nel  $Cl_2$  Ba col variare della concentrazione dipendano da un'idrolisi del sale.

Questi ioni complessi però non si considerarono fin qui esistenti che in soluzioni di elettroliti costituiti da tre ioni e non mai negli elettroliti a due ioni soltanto, sebbene, come vedremo, anche in questi ci possono essere evidenti ragioni per ammetterli.

La differenza fra elettroliti biionici e trii o poliionici è notevole, e in generale si riflette anche nel comportamento dei valori dei numeri di trasporto con la diluizione.

Mentre per gli elettroliti biionici la scissione elettrolitica non può avvenire che nei due ioni elementari che li compongono, cosicchè non possono risultare che due

(<sup>1</sup>) Zeits. f. physik. Chem. XXXVI, pag. 63, 1901.

(<sup>2</sup>) Zeits. f. physik. Chem. 25, 137, 1898.

qualità di ioni, gli elettroliti triionici possono darne tre, così per esempio il solfato potassico neutro potrà dare  $\text{SO}_4 + 2\bar{\text{K}}$  o  $\text{SO}_4\bar{\text{K}} + \bar{\text{K}}$ ; il cloruro di bario può dare  $\bar{\text{Ba}} + 2\bar{\text{Cl}}$ , ovvero  $\text{Ba}\bar{\text{Cl}} + \bar{\text{Cl}}$ , ovvero, analogamente ai sali di cadmio, ioni complessi come quelli sopraccennati.

È naturale che questi ioni complessi o parziali, se così mi si permette di chiamarli, abbiano una velocità di migrazione, relativa all'ione di carica opposta, loro propria diversa di quella dell'ione semplice corrispondente. Perciò il numero di trasporto degli ioni di un sale ad una data diluizione, dipenderà anche dalla quantità di ioni parziali o complessi che la soluzione contiene, e siccome aumentando il solvente il numero di questi ioni va sempre più diminuendo mentre aumentano gli ioni semplici, così quando la trasformazione è completa il numero di trasporto resta costante, ha raggiunto cioè il suo limite. Questi ioni parziali o complessi possono essere, a seconda del sale, positivi o negativi come ho accennato sopra; perciò quando in una soluzione sono presenti ioni parziali o complessi di una carica, l'ione di carica opposto aumenta il suo numero di trasporto con l'aumentare della diluizione. In questo modo si spiega benissimo perchè i valori dei numeri di trasporto degli anioni in soluzione acquosa riportati nella Tabella I, in certi sali diminuiscano e in certi altri aumentino con la diluizione. Perchè negli uni, e sono in maggioranza, sono contenuti degli ioni parziali o complessi positivi, e negli altri analoghi negativi.

La capacità di formare questi ioni complessi è diversa nei diversi sali; così dalle esperienze di A. Noyes (<sup>1</sup>), apparisce che fra le diluizioni da  $v=10$  a  $v=50$ , il nitrato di bario ed il solfato di potassio non contengono che quantità trascurabili di ioni complessi, mentre il cloruro di bario ne contiene quantità considerevoli.

Ho detto che questa capacità di dare ioni complessi, che si voleva riservata ai sali triionici, va estesa anche ai sali biionici; e infatti: perchè non ammettere che per esempio il  $\text{Li Cl}$  si possa cominciare una ionizzazione, anche quando si può trovare allo stato di molecola polimera?

per esempio:



Con l'interpretazione che ho sopra esposto, invece, il nitrato di sodio dovrebbe dare ioni complessi così:



perchè il  $\text{Cl Li}$  ha il numero di trasporto dell'anione che aumenta con l'aumentare della concentrazione, mentre l'altro diminuisce; è naturale che questi ultimi specialmente non possano esistere che in piccolissima quantità e nelle soluzioni molto concentrate, come lo mostrano le differenze nei numeri della tabella I.

Sebbene l'estensione delle esperienze in soluzione metilica non sia tale da potere per tutti i sali avere i numeri di trasporto a concentrazioni molto diverse, pure per

(<sup>1</sup>) Loco citato.

quelli, dove si hanno, si vede che i valori ottenuti mostrano lo stesso andamento che nelle soluzioni acquose. Così per esempio si hanno per gli anioni i seguenti numeri:

TABELLA II.

Sale	$\nu$	$\pi$	$\nu$	$\pi$
Nitrato di cadmio . . . . .	21	0,433	44	0,430
Clorato di cadmio . . . . .	12,1	0,273	42,1	0,223
Cloruro di rame . . . . .	5,3	0,642	16,1	0,628
Cloruro di cadmio . . . . .	19	0,736	26,2	0,648
Ioduro di cadmio . . . . .	9,4	1,409	41	1,211
Ioduro di litio . . . . .	8	0,633	45	0,628
Ioduro di tetraetilammonio . . . . .	21	0,764	38,5	0,731

Per quanto riguarda l'influenza che la qualità o natura del solvente può esercitare sopra il numero di trasporto, riesce interessante un confronto fra i valori ottenuti per lo stesso sale in soluzione acquosa e in soluzione metilica. Un simile confronto è già stato fatto quando se ne è presentato il caso, nel corso del presente lavoro, quando cioè mi è stato possibile trovare nella letteratura i corrispondenti valori in soluzione acquosa. Disgraziatamente questi mancano per molti dei sali da me esaminati, e precisamente per quelli che, come ho avuto occasione di esporre, danno le maggiori incertezze; e ciò io credo si debba al fatto che anche in soluzione acquosa si verificano le stesse difficoltà che si incontrano in soluzione metilica. Ho cercato di calcolare qualcuno di questi valori tenendo conto delle analogie e dei rapporti che esistevano fra alcuni di essi, come  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ , ecc. con altri numeri di trasporto di sali corrispondenti ben noti, come sali di sodio con lo stesso anione. Naturalmente questi valori sono soltanto approssimati, ma servono abbastanza per i confronti voluti.

TABELLA III. — Numero di trasporto degli anioni.

Catione	Anione	Acqua		Alcool metilico		Osservazioni	Catione	Anione	Acqua		Alcool metilico		Osservazioni
		v	n	v	n				v	n	v	n	
Ag. . . .	NO <sub>3</sub>	100	0,528	107	0,489	(1)	Cu. . .	NO <sub>3</sub>	0,368		9	c. 0,375 a. 0,478	Valori ai due elettrodi.
	ClO <sub>3</sub>	0,5	0,479	5,5	0,57			ClO <sub>3</sub>					
	NO <sub>3</sub>	41	0,501	85	0,400			Cl	0,595		5,3 16,4	0,579 0,642 0,618	
	ClO <sub>3</sub>	—	(0,72)	4,7	0,759			CH <sub>3</sub> COO	—		57,5	(0,568)	
Li. . . .	ClO <sub>3</sub>	—	(0,70)	5,02	0,707	Media 0,713.	SO <sub>4</sub>				5,95	0,356	
	Cl	100	0,63	—	0,719				3,63				
		10	0,69	—	0,651				6,1				
		—	—	—	0,688				12				
N (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	I	71,4	0,682	8	0,683		NO <sub>3</sub>				21	0,492	
		27	0,702	45	0,628						44	0,482	
	CH <sub>3</sub> COO	—	(0,510)	3,5	0,516			ClO <sub>3</sub>	—		12,1	0,273	
											42,1	9,223	
S(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	I	—	—	21	0,764		Cd. . .				19	0,786	
				38,5	0,731						26,2	0,648	
								Cl	0,57		39,4	0,609	
	I			11	0,595			I	1,21		9,4	1,409	
									1,12		18,8	1,270	
									0,56		41,18	1,211	
								CH <sub>3</sub> COO	—		19,4	0,243	

(1) Questi valori sono stati presi dal lavoro di A. Campetelli più volte citato. La diluizione è approssimata.



Dall'esame dei valori contenuti nella tabella, anche se si tien conto delle incertezze di alcuni numeri, apparisce che le differenze nel numero di trasporto dei singoli sali col cambiare del solvente sono, nel maggior numero di casi, molto piccole e in generale si può dire dello stesso ordine di grandezza di quelle che si riscontrano in un solo solvente per variazioni di concentrazione.

Questo apparisce evidente se si confrontano fra loro i numeri ottenuti pel nitrato d'argento, cloruro e ioduro di litio, di cadmio nel solfato di rame ecc.

In generale i valori dei numeri di trasporto degli anioni sono, in alcool metilico, poco più elevati che in soluzione acquosa; vi sono però diversi casi in cui avviene il contrario.

Dopo quanto è stato detto precedentemente sopra le variazioni del numero di trasporto con la concentrazione, si deve concludere che nell'alcool metilico i numeri di trasporto si comportano come se la soluzione fosse più concentrata che non una corrispondente soluzione nell'acqua.

Per esempio, nelle soluzioni di nitrato d'argento, dove gli aumenti della diluizione aumentano il numero di trasporto dell'anione, tanto in acqua che in soluzione metilica, il valore in soluzione metilica è inferiore al corrispondente in soluzione acquosa. Invece nel clorato di litio, cloruro, ioduro di cadmio succede lo stesso fatto, ma in senso inverso. Vi sono anche qui alcune eccezioni che riguardano il cloruro e l'ioduro di litio, ma il fenomeno in generale sembra essere quello sopra detto.

Questo comportamento delle soluzioni metiliche rispetto alle soluzioni acquose è in accordo con quanto si è detto prima sopra l'influenza della concentrazione. Difatti, se effettivamente non influisce sopra il numero di trasporto il numero degli ioni, ma soltanto la loro natura, si capisce benissimo che tutta la differenza nelle soluzioni diluite e concentrate dello stesso sale sta nell'esistenza di una quantità maggiore e minore di ioni complessi o parziali. È naturale perciò che in un solvente avente una minore forza ionizzatrice questi ioni possono esistervi anche a diluizioni maggiori.

Ne viene dunque da ciò, che le variazioni del numero di trasporto con la diluizione assumono un significato molto importante per l'interpretazione dello stato della sostanza in soluzione. Poichè per mezzo di essi si potrà conoscere la qualità e la quantità degli ioni complessi che esistono in una soluzione, così si completeranno i risultati dovuti alle misure di conducibilità elettrica e spesso se ne spiegheranno le anomalie.

Ma un'altra pure importante conclusione si può trarre da quanto è stato esposto, e cioè *che i numeri di trasporto degli ioni di un elettrolito tendono verso uno stesso valore, qualunque sia il solvente nel quale si trovano disciolti; in altri termini: a sufficiente diluizione e quando non intervengano reazioni secondarie, i numeri di trasporto di un elettrolite saranno eguali qualunque sia il solvente.*

In questo modo sarà possibile calcolarli anche in solventi che sperimentalmente darebbero valori molto diversi, perchè nei limiti di concentrazione in cui questi valori sono misurabili, non si sono potuti scindere gli ioni parziali o complessi che vi si trovano in quantità notevoli.

E qui sta probabilmente la causa di molte delle eccezioni e anomalie che si riscontrano nel comportamento degli elettroliti nei solventi organici.

Ho già avuto occasione, a proposito dell'ioduro di cadmio, di esporre come alla formazione di questi ioni complessi debba concorrere la natura e le proprietà del solvente, e probabilmente esso stesso parteciparvi direttamente.

In tutto il comportamento del solvente verso la sostanza disciolta, esiste una specie di affinità elettiva per la quale si vedono le proprietà delle soluzioni che dovrebbero dipendere dalle costanti fisiche del solvente, subire numerose eccezioni che cambiano col cambiare dell'elettrolite. Così, mentre la forza ionizzatrice dovrebbe manifestarsi come una costante fisica indipendente, propria del solvente, si conoscono diversi casi in cui, a seconda dell'elettrolite, questa forza ionizzatrice si manifesta in modo diverso come ho mostrato in miei precedenti lavori <sup>(1)</sup>. Ora queste ricerche sopra i numeri di trasporto, mettono in evidenza un altro fattore dall'azione del solvente al quale fino ad ora non è stata data la necessaria importanza; ed è appunto l'azione associante del solvente verso la sostanza disciolta, la quale risponderebbe a quella specie di affinità elettiva che si riscontra nei solventi verso la sostanza disciolta. Questa azione associante, da non confondersi con l'associazione del solvente, sarebbe appunto il risultato dell'affinità reciproca fra solvente e sostanza disciolta, la quale avrebbe azione contraria alla forza ionizzatrice del solvente.

Si avrebbe così che, in seguito all'affinità, o se si vuole anche ad una specie di combinazione delle molecole del solvente con le molecole del soluto, si formano complessi molecolari nei quali le molecole del soluto sono associate in numero diverso e occorre una diluizione molto maggiore per scinderle di quella che occorrerebbe data la forza ionizzatrice del solvente, se questa azione associante non si fosse manifestata. Queste molecole complesse possono invece ionizzarsi in parte senza divenire molecole semplici. Così avrebbero origine gli ioni complessi dei quali noi abbiamo indizio colle variazioni del numero di trasporto.

Ora può darsi che a seconda del solvente la ionizzazione di uno stesso sale dia ioni complessi di carica diversa, così si spiegherebbero alcune delle eccezioni in alcool metilico come per esempio quelle dell'ioduro di litio. Così si spiegano anche le differenze che si riscontrano misurando la dissociazione con la conducibilità elettrica o con gli innalzamenti del punto di ebullizione e metodi analoghi.

In una prossima pubblicazione che tratterà dei valori limiti della conducibilità e della reale dissociazione, ritornerò sopra l'argomento.

---

<sup>(1)</sup> G. Carrara, *Per la teoria della dissociazione elettrolitica ecc. II. Acetone*. Gazzetta Chim. Italiana, XXVII, I, pag. 207, anno 1897.

---

## RELAZIONE

letta dal Socio STRÜVER (relatore) a nome anche del Socio RÒITI, nella seduta del 5 gennaio 1902, sulla Memoria del dott. UGO PANICHI, intitolata: *Influenza della variazione della temperatura e più specialmente dei forti raffreddamenti, sul comportamento ottico di alcuni minerali.*

Da molto tempo si sa che le proprietà ottiche dei cristalli sovente variano colla temperatura, e numerose ricerche furono istituite a tale riguardo partendo dalla temperatura ordinaria e riscaldando man mano lamine di cristalli appositamente preparate. Il dott. Ugo Panichi si è proposto di studiare tali cambiamenti abbassando la temperatura delle lamine e comunica ora i risultati delle sue esperienze. Dopo aver descritto brevemente gli apparecchi di cui si è servito per ottenere delle temperature basse, sino a  $-190^{\circ}$  C., passa anzitutto ad un minuto esame cristallografico della heulandite dell' Elba, sulla quale fece le prime e più estese esperienze ottiche, e poscia aggiunge i risultati ottenuti sopra altri minerali, cioè sulla heulandite del Berufford, l' analcite di Montecchio Maggiore, la cerussite, la leadhillite di Malacal-zetta, la selenite, l' anidrite di Berchtesgaden, la datolite di Serra dei Zanchetti, la brucite del Texas, la celestite di Sicilia, la brookite, l' adularia del Gottardo e il sanidino dell' Eifel. La Memoria è ricca di dettagli interessanti e non si presta guari ad un breve riassunto, pure alcuni risultati si possono compendiare in poche parole. Le sostanze cristallizzate anidre, generalmente mostrarono, per così dire, la continuazione, s' intende in senso inverso, delle variazioni ottenute per un aumento di temperatura, e ciò era facile a prevedersi. Fa eccezione l' anidrite le cui proprietà ottiche non cambiano. Ma dove il metodo proposto acquista maggiore importanza, si è per quelle sostanze che riscaldate fortemente perdono acqua. In tale caso il metodo permette di variare la temperatura entro limiti assai larghi senza rischio di alterare la costituzione chimica delle sostanze sottoposte all' esperienza.

Per l' interesse che presentano i risultati di queste prime esperienze proponiamo l' inserzione della Memoria negli Atti dell' Accademia, augurando all' autore di poter disporre dei necessari mezzi onde estendere le sue esperienze e rendere i suoi apparecchi adatti anche alle osservazioni col refrattometro, come egli si propone.

---

**Influenza della variazione della temperatura  
e più specialmente dei forti raffreddamenti, sul comportamento ottico  
di alcuni minerali <sup>(1)</sup>.**

**Memoria del dott. UGO PANICHI**

---

Le numerose ricerche sulla variabilità dei fenomeni ottici nelle singole sostanze cristallizzate, in funzione della temperatura, sono in generale condotte facendo crescere ordinatamente la temperatura del mezzo, a partire dalle temperature ordinarie o da quella del ghiaccio fondente; e non esistono, che io sappia, ricerche sul comportamento ottico delle sostanze, durante un raffreddamento del mezzo, per temperature molto inferiori allo zero.

Tale mancanza dipende forse da ciò, che queste ultime ricerche non possono, come le altre, servire, almeno direttamente, allo studio delle condizioni genetiche e di sviluppo dei minerali; e può anche dipendere dalle maggiori difficoltà sperimentali che esse presentano.

Se però queste esperienze venissero eseguite in buon numero e su molti minerali, avrebbero grande importanza, sia per completare la conoscenza delle proprietà ottiche delle sostanze cristallizzate, sia per contribuire allo studio degli assettamenti e delle forze molecolari, e, in particolare, alla questione dello stato e della funzione dell'acqua nei reticolati cristallini. Sarebbe anche importante a conoscersi l'assetto ottico definitivo a cui tendono i minerali nell'avvicinarsi allo zero assoluto delle temperature, ma per questo scopo occorrerebbe ricorrere almeno all'idrogeno liquido e tali esperienze sarebbero assai costose.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Mineralogia del R. Istituto di Studi Superiori in Firenze e in parte (per le esperienze coll'aria liquida) nel Laboratorio Chimico Municipale di Milano e nel R. Museo Industriale di Torino.

Debbo ringraziare anzitutto il prof. G. Grattarola, Direttore del Laboratorio Mineralogico di Firenze, per la liberalità colla quale egli mise a mia disposizione il ricchissimo materiale elbano della Collezione italiana, gli apparecchi e il Laboratorio, a spese del quale ho compiuto le esperienze di Milano e di Torino; esprimo anche la mia viva gratitudine per l'assistenza che egli mi ha prestato nei miei studi ed esperimenti.

Ricordo pure la cortesia del prof. Carnelutti di Milano, recentemente rapito alla scienza, che pose a mia disposizione la macchina Linde e tutto il materiale occorsomi; e son grato all'Aiuto dott. Romagnoli, che mi assistè nell'esperienza.

Ringrazio l'on. Frola Presidente e l'ing. Maffiotti Direttore del Museo Industriale di Torino e il prof. Morra e in particolar modo il dott. A. Rossi, che molto si è adoperato per me.

Infine ringrazio i professori Rinne, Bombicci e Panebianco, pel materiale di studio, che essi vollero gentilmente favorirmi.

Io mi son limitato a fare alcune ricerche, raggiungendo al massimo i  $-190^{\circ}\text{C}$ ; le proprietà che presentano i minerali a quella temperatura, possono forse far presagire ciò che accadrebbe se si giungesse a rendere quasi nulla la forza viva delle molecole.

In questa Memoria presento le mie prime esperienze, che espongo in ordine cronologico, avendo nel corso delle esperienze modificato un poco gli apparecchi adoperati. — In tale ordine i minerali, che ho potuto esaminare, sono i seguenti:

<i>Heulandite</i> (Elba, Berufford)	<i>Datolite</i> (Serra dei Zanchetti)
<i>Analcite</i> (Montecchio Maggiore)	<i>Brucite</i> (Texas)
<i>Cerussite</i>	<i>Celestite</i> (Sicilia)
<i>Leadhillite</i> (Malacalzetta-Sardegna)	<i>Brookite</i>
<i>Selenite</i>	<i>Adularia</i> (S. Gottardo)
<i>Anidrite</i> (Berchtesgaden-Baviera)	<i>Sanidino</i> (Eifel).

#### APPARECCHI.

*Refrigerante ad anidride carbonica solida.* — Le prime esperienze a bassa temperatura (luglio 1900) le feci ricorrendo al miscuglio di anidride carbonica solida ed etere ( $-79^{\circ}$ ), costruendo perciò un recipiente che potesse adattarsi fra i due pezzi scorrevoli dell'apparecchio polarizzante. La fig. 1 rappresenta una sezione verticale: AA, BB, sono due cilindri di latta concentrici (diametri 94 e 42 mm. risp.), saldati sul fondo FF anulare. Sul cilindro interno BB (alto 40 mm.) sta un disco di vetro D (diametro 78 mm.) attaccato con cemento; e su questo, saldato pure con cemento, un bicchiere CC, di vetro liscio e sottile, senza fondo.

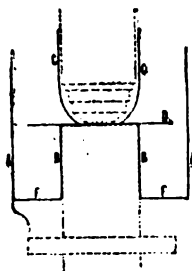


FIG. 1.

La lamina da studiare riposava nella parte centrale del disco di vetro D, il quale per due terzi circa (la zona esterna al bicchiere C) era immerso nel miscuglio frigorifero posto fra A e B. Un indice *i* segnava sul cerchio graduato dell'apparecchio polarizzante, le rotazioni subite dal refrigerante, il quale, come si vede dalla figura, era girevole sul pezzo inferiore dell'apparecchio stesso.

*Primo refrigerante ad aria liquida.* — Ma il refrigerante ora descritto presentava molti inconvenienti, fra i quali: 1° indeterminazione della temperatura del miscuglio (che non sempre avrà raggiunto i  $-79^{\circ}$ ) e della temperatura raggiunta dalla lamina; 2° probabile irregolarità nel raffreddamento della lamina; 3° la formazione della brina, che, ad onta di un anello di ovatta posto fra il bicchiere C e l'apparecchio polarizzante, finiva col depositarsi anche sulla lamina; 4° non sufficiente raffreddamento. A tali inconvenienti ho rimediato nelle esperienze ulteriori, nelle quali ho sostituito l'aria liquida all'anidride carbonica solida.

Il 1° refrigerante ad aria liquida (fig. 2) era del tipo del precedente, ma tutto metallico, con saldature a stagno; il disco D non era più di vetro, ma di rame e aveva nel centro un piccolo foro, svasato superiormente, per potervi adattare un vetrino

circolare. La capacità del recipiente era troppo grande e richiedeva troppa aria liquida, tantochè dopo la prima esperienza (*Milano*) ho dovuto cambiare apparecchio.

Per impedire la formazione della brina durante il raffreddamento, collocavo l'apparecchio polarizzante in una cassetta chiusa, le cui pareti verticali erano di vetro; la inferiore e la superiore di legno; quest'ultima era provvista di un occhio di vetro in corrispondenza dell'analizzatore e aveva cinque fori circolari, nel primo dei quali (H) stava a forza un imbuto destinato a dirigere l'aria liquida nel refrigerante; nel secondo (C) penetrava una coppia termoelettrica di cui parlerò più oltre; nel terzo (K) girava un asse cilindrico verticale (AA), imperniato sul fondo della cassetta, prov-

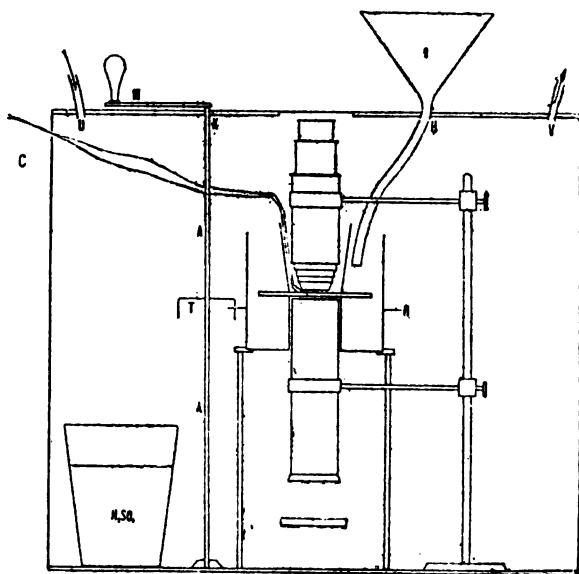


FIG. 2.

visto superiormente di una manovella M, collo scopo di trasmettere dall'esterno un movimento di rotazione al refrigerante; il refrigerante era girevole entro un apposito anello fisso ed era provvisto di raggi orizzontali R, fra i quali si adattavano le colonnine verticali di un tamburo T solidale colla manovella. Gli altri due fori U e V che erano nel coperchio della cassetta, mettevano l'esterno in comunicazione, l'uno con un lungo tubo a pomice solforica, l'altro con un aspiratore e con un manometro, per regolar l'efflusso dell'aria evaporante; ma l'esperienza ha dimostrato che a questo scopo basta una sola apertura chiusa leggermente con del cotone.

*Secondo refrigerante ad aria liquida.* — Tutte le esperienze ulteriori (*Torino*) sono state fatte con un apparecchio molto più comodo e più preciso. Nella fig. 3 esso sta nella sua giusta posizione fra i due pezzi scorrevoli dell'apparecchio polarizzante ed è esso pure scorrevole lungo il medesimo asse verticale. Questo asse è stato svitato dal piede dell'apparecchio polarizzante e avvitato sopra una colonna C (alta 9 cm.), fissa sul fondo della cassetta.

L'apparecchio per l'aria liquida consta essenzialmente di due parti: un anello cilindrico A (diametro int. 95, est. 97 mm.) solidale con un corsoio che permette lo spostamento in senso verticale di tutto il sistema; e il refrigerante propriamente detto R, che entra a sfregamento dolce e può ruotare nell'anello. Anello e refrigerante sono di packfong con saldature forti a incastro; solo la lastra, che, come nell'apparecchio già descritto, trasmette il calore dal minerale all'aria liquida, è di rame. La rotazione del refrigerante nell'anello può eseguirsi dall'esterno della cas-

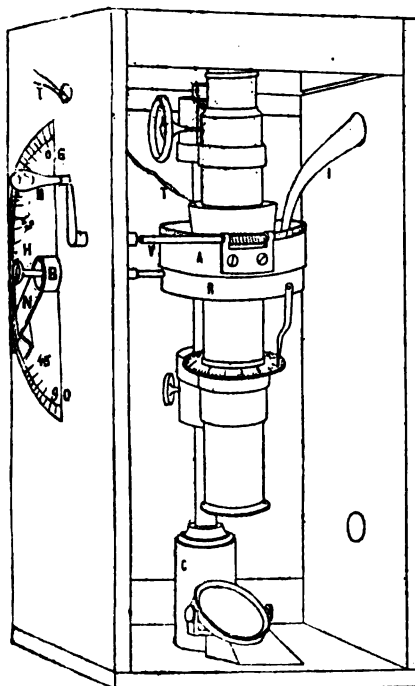


FIG. 3.

setta mediante la chiave con manovella M, che, introdotta nel foro della parete della cassetta, abbraccia la vite perpetua V; questa è sostenuta da un manicotto, fisso con due viti all'anello A, e si adatta nei denti di una cremagliera, che cinge la bocca del refrigerante.

Il disco di rame ha lo spessore di 5 mm. e permette così di essere percorso da un foro cilindrico, nella direzione di un raggio. In questa direzione il disco è prolungato con un tratto, che penetra ed è saldato nella parete esterna del refrigerante, la quale è forata in corrispondenza. Per questo foro può introdursi il cannello di ottone *a b* (fig. 4). Se poi nell'apertura circolare al centro della lastra di rame (diam. 15 1/2 mm.) è posto l'anello di rame *c* (fig. 4), si può far penetrare l'estremità *a* del cannello in questo anello ed allora, ruotando dall'esterno il cannello *a b*, viene a ruotare insieme l'anello *c*; questa disposizione serve per la determinazione dell'angolo degli assi ottici. Per orientare convenientemente il preparato ottico nell'anello *c* (diam. est. 15, int. 11 mm.) serve l'anello dentato di rame *d* (diam.

est.  $10\frac{1}{2}$ , int.  $8\frac{1}{2}$  mm.) che abbraccia un vetrino circolare e che può ruotare nell'anello *c*, introducendo lo spillo d'acciaio *hi* (con punta dentata) nel cannello *ab*; l'anello *c* sta sopra l'anello dentato, per regolarne il movimento.

Tanto il cannello *ab*, che lo spillo *hi* (diam.  $2\frac{1}{2}$  mm.) si possono far ruotare dall'esterno della cassetta mediante le rotelle B, H rispettivamente; alla rotella B è unito un indice N, che, quando questa gira, scorre sul piano della parete; e una graduazione incisa sulla parete permette di conoscere l'angolo di cui si è ruotato il preparato ottico.

Inoltre I è l'imbuto per versare l'aria liquida; T T è una coppia termoelettrica. Le pareti anteriore e superiore della cassetta sono di vetro; le altre di legno; la posteriore e la superiore possono togliersi quando occorre.

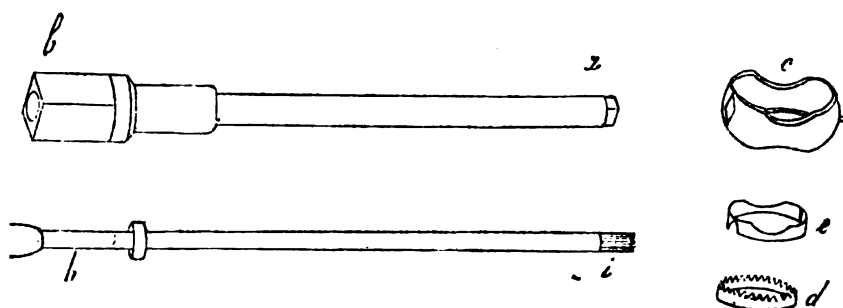


FIG. 4. (grandezza naturale)

*Coppia termoelettrica.* — Per la determinazione delle temperature mi sono costruito una coppia termoelettrica ferro-constantano, di cui una saldatura era costantemente tenuta nel ghiaccio fondente, e l'altra saldatura toccava il vetrino su cui stava la lamina da studiarsi; le letture eran fatte con cannocchiale e scala, adoperando un buon galvanometro Wiedemann la cui sensibilità era convenientemente regolata in precedenza.

Le esperienze da Holborn e Wien<sup>(1)</sup> istituite per confrontare la pila ferro-constantano col termometro a idrogeno, hanno condotto a stabilire che fra  $0^\circ$  e  $-190^\circ$  (temperatura di liquefazione dell'aria) la temperatura *t* è data in funzione della forza termoelettromotrice *x*, per mezzo dell'equazione:

$$t = -0,01780 x - 0,000000 8784 x^2.$$

Non disponendo nè di un termometro a idrogeno, nè di un'altra coppia campionata, e non avendo neppure modo di determinare con precisione i  $-79^\circ$  del miscuglio d'etere e anidride carbonica, per avere una temperatura intermedia fra  $0^\circ$  e  $-190^\circ$ , mi sono contentato di fissare una temperatura di  $-18^\circ$  con un buon termometro a mercurio. Essendo il constantano, e specialmente il ferro della mia coppia, quasi di certo, di qualità differenti da quelli adoperati da Holborn e Wien, prevedevo di

(<sup>1</sup>) Wied. Ann., t. LIX, pag. 213, 1896.



trovare una divergenza piuttosto notevole dalla formula surriferita; e mi fece assai meraviglia il constatare che le deviazioni avute nell'ago del galvanometro per le temperature di  $-18^{\circ}$  e  $-190^{\circ}$ , erano con buona approssimazione proporzionali alle forze t. e. m. che per quelle temperature si deducono dalla formula. Perciò mi son valso di questa formula, ritenendo di non commettere errori maggiori di un grado.

L'uso della coppia termoelettrica per la determinazione della temperatura (quasi indispensabile in queste esperienze), dà risultati così buoni, che sarebbe da consigliarsi anche in molti casi, in cui suole adoperarsi, con non troppa precisione, il termometro a mercurio.

La disposizione adottata presenta un grave difetto, quello cioè di non permettere di conservare a lungo una temperatura intermedia fra  $0^{\circ}$  e  $-190^{\circ}$  essendo troppo rapido il raffreddamento; è vero però che la coppia termoelettrica e il galvanometro si prestano a seguire con molta prontezza le variazioni di temperatura, e che la saldatura della coppia può essere posta a distanza minima dal preparato in esame; ma resta il dubbio che questo nel raffreddarsi possa presentare delle variazioni dipendenti anche dalla velocità di raffreddamento, fenomeno assai probabile, ad esempio, in quei minerali che, cedendo calore, variano anche la quantità o lo stato fisico dell'acqua contenuta.

Invece sembra che questo inconveniente si debba escludere, tutte le volte che le trasformazioni presentate da un minerale, raffreddato con una certa rapidità, ricompaiono durante il ritorno alle condizioni ambientali, con ordine inverso, ma alle medesime temperature notate prima. Così p. es. la cerussite ed il sanidino ( $\rho < \nu$ ), che divengono uniassici a basse temperature, hanno presentato nelle mie esperienze la stessa temperatura di uniassicità, tanto nel raffreddarsi quanto nel riacquistare il calore perduto.

Difficilmente si può costruire un apparecchio comodo e che sia esente dal difetto di cui ho parlato; a meno che non si abbia la comodità di fare le esperienze in prossimità della macchina per la liquefazione del gas che serve da refrigerante. In tal caso si potrebbe adoperare il gas prima che abbia raggiunto la temperatura di liquefazione, facendolo circolare in un serpentino o in altro apparecchio adatto a raffreddare il preparato in esame e utilizzando allora il galvanometro stesso, che quasi sempre è annesso alla macchina, per conoscere con precisione la temperatura raggiunta.

## Heulandite dell' Elba.

### I. — STUDIO CRISTALLOGRAFICO.

Essendo ben poco nota finora questa zeolite elbana, accennerò anche ai suoi caratteri cristallografici.

Il prof. A. D'Achiardi <sup>(1)</sup> la riconobbe pel primo e la studiò nel 1872, poco dopo la scoperta del Masso Foresi, presso S. Piero in Campo, dove l'heulandite ed altre zeoliti incrostavano i filoni del granito in via di disfacimento. Nel 1874 anche

<sup>(1)</sup> *Min. della Toscana*, vol. II, pag. 113.

il vom Rath <sup>(1)</sup>, in un lavoro sulla foresite dell'Elba, ne parlò brevemente. In seguito nessuno se ne è più occupato, all'infuori del prof. Grattarola <sup>(2)</sup>, che nel 1879 ne studiò la composizione chimica, insieme col Sansoni. Il Sansoni <sup>(3)</sup> aggiunse anche qualche breve osservazione per conto proprio; ma nessuno ha discusso la questione sollevata dal vom Rath, se l'uno o l'altro dei sistemi clinodrici sia caratteristico di questa zeolite; nessuno ne ha studiato con una certa ampiezza i caratteri ottici.

L'heulandite dell'Elba offre la stessa povertà di forme, che in genere offrono anche le altre heulanditi. Secondo l'orientazione di Des Cloizeaux <sup>(4)</sup> si hanno le seguenti forme:

$$\{010\} \{101\} \{\bar{1}01\} \{001\} \{110\} \{100\}$$

che appunto in quest'ordine si presentano generalmente considerandone l'abituale sviluppo. Ad esse il D'Achiardi <sup>(5)</sup>, aggiunge la forma  $mnp$  (111?); ma io non l'ho mai trovata, e solo ho trovato che talora due cristalli si uniscono secondo un piano avente quella giacitura, e che rimane visibile staccandoli l'uno dall'altro.

Il D'Achiardi osservò <sup>(6)</sup> che alcuni cristalli d'heulandite elbana « mostrano come un piano d'unione nel loro mezzo e parallelo alla faccia 010 ». E il vom Rath, nella nota già citata del 1874, aggiunse a questo proposito che « alcuni cristalli di questo minerale hanno una particolarità, che pare una geminazione, la quale geminazione è tale che escluderebbe questa stilbite (heulandite) dal sistema monoclinico, indicando il sistema triclino ». Cita poi l'opinione dell'Hesseberg, secondo il quale vi sono due varietà di heulandite: la monoclina (Viesch, Fassa) e la triclina (Islanda); e il vom Rath crede che sia triclina anche l'heulandite dell'Elba.

(1) Pogg. Ann., Bd. 152, n. 5, 1874; Neues Jahrb. 1874, pag. 516; Boll. del Com. Geol., n. 7-8, 1874, pag. 237.

(2) Atti della Soc. Tosc. di Sc. Nat., Pisa, 1880, vol. IV, fasc. 2°, pag. 175.

(3) Idem, pag. 314.

(4) All'orientazione di Des Cloizeaux (1862, *Man. de Min.*, pag. 425), si attengono: Quenstedt, 1877, *Hand. d. Min.*, pag. 406; Ieremjew, 1878, *Zeit. f. Kryst. und Min.*, pag. 503; Artini, 1888, *Rend. R. Acc. Lincei*, pag. 536; Lacroix, 1889, *Bull. Soc. Min. de Fr.*, XII, pag. 102; Dana, 1892, *The Syst. of Min.*, pag. 574; Ritter, 1895, *Bull. Soc. Min. de Fr.*, pag. 106; Hintze, 1897, *Hand. d. Min.*, pag. 1749.

Il Dana e l'Hintze però, danno all'asse verticale la metà del valore dato dagli altri.

Per il Naumann, 1874, *El. d. Min.*, pag. 367 (e con lui Kock, 1877, *Tscherm. M. Mitth.*, pag. 331; Wüch, 1883, *Zeit. für Kryst.*, vol. VII, pag. 188; Tschermak, 1884, *Lehrb. d. Min.*, pag. 488; Hussak, 1893, *Zeit. für Kryst.*, pag. 405) le forme suddette sono rispettivamente:

$$\{010\} \{100\} \{101\} \{001\} \{221\} \{201\}.$$

Per il Lévy, 1838, *Atl. Pl. XXXIV* (e Dufrénoy, 1856, *Atl. Pl.* 179):

$$\{010\} \{001\} \{m \ o \ p\} \{100\} \{111\} \{101\}.$$

Per il Breithaupt, 1847, *Hand. d. Min.*, III, pag. 449 (secondo il quale l'heulandite è triclina):

$$\{001\} \{m \ n \ o\} \{m \ \bar{n} \ o\} \{010\} \{m \ o \ p\} \{100\}.$$

(5) L. c. Egli orienta il cristallo come Des Cloizeaux, ma ruotandolo di 180° intorno all'asse verticale.

(6) L. c. pag. 115.

Ora, quanto all'heulandite islandica, il Breithaupt <sup>(1)</sup> pel primo la descrisse come triclina e dette anche le leggi della poligeminazione che presenta; ma nel 1887 il Rinne, studiando il comportamento ottico di alcuni cristalli d'heulandite di Berufford, Andreasberg, Viesch, concludeva che *non c'è da dubitare del carattere monoclinico dei cristalli esaminati* <sup>(2)</sup>, e nei noti studi ulteriormente pubblicati dal Rinne stesso sul comportamento dell'heulandite di Andreasberg <sup>(3)</sup> e di Berufford <sup>(4)</sup>, assoggettata a riscaldamento, l'Autore ha confermato questa conclusione.

Anche i cristalli dell'heulandite dell'Elba hanno aspetto triclino e il D'Achiardi, che nell'opera già citata riferì i valori angolari da lui determinati, osservò che « i valori estremi degli angoli misurati, per essere assai lontani fra loro, vengono forse in conferma della supposizione fatta, che l'heulandite si presenti con due forme diverse, e che nel caso nostro si abbia a che fare con cristalli triclino ». Egli trovò infatti:

Angoli	Valor medio	Valori estremi
001 : 101	63°, 46'	63,24 — 63,56
001 : 101	66, 3	65,32 — 66,36
101 : 101	50	49,16 — 50,40
101 : 010	90	—
001 : 010	90	—
110 : 110	—	43 — 44
110 : 101	33, 13	33 — 33,24
110 : 100	26 circa	—

Anch'io ho ripetuto tali misure su non meno di venti cristalli e ho potuto verificare la forte variabilità dei valori angolari; talchè sarebbe impossibile, o almeno illusorio, dare per l'heulandite dell'Elba le medie spinte ai minuti secondi, come per altre heulanditi hanno dato il Rinne <sup>(5)</sup> e l'Jeremjew <sup>(6)</sup>.

Nessuna faccia è mai perfettamente piana <sup>(7)</sup>; ma tutte le faccie presentano talora delle rientranze, talora delle sporgenze in modo da originare degli ottusissimi spigoli, lungo determinate direzioni; questi spigoli, or più or meno visibili, dividono ogni faccia in due o in quattro parti non omogiacenti; talchè l'attribuire una faccia ad una delle forme surriferite e abituali per l'heulandite, non risponde esattamente al vero per l'heulandite dell'Elba. Peraltro io continuerò ad adottare i soliti simboli, finchè non risulti meglio determinata la vera costituzione cristallina.

Le faccie del clinopinacoide sono sempre leggermente concave e quasi sempre ricoperte da un velo madreperlaceo caratteristico che le distingue dalle superficie di

<sup>(1)</sup> Hand. d. Min., 1847, III, pag. 449.

<sup>(2)</sup> Neues Jahrb., 1887, II, pag. 33.

<sup>(3)</sup> Sitzungsber. der pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin, 1890, pag. 1183.

<sup>(4)</sup> Neues Jahrb., 1899, I Bd., Erstes Heft., pag. 1.

<sup>(5)</sup> N. Jahrb., 1892, I, pag. 12.

<sup>(6)</sup> Zeit. f. Kryst. und Min., 1878, pag. 503.

<sup>(7)</sup> Ho esaminato col microscopio binoculare di Greenough oltre un migliaio di cristalli.

sfaldatura parallele ad esse e che con facilità si presentano in luogo delle faccie naturali (010). Sotto a questo velo traspare una sutura di geminazione che taglia ambedue gli spigoli  $[010:001]$  e che per lo più è diretta secondo lo spigolo  $[010:110]$  o quasi; ma a volte, almeno per un certo tratto segue la direzione dello spigolo  $[010:101]$ , e a volte segue una direzione intermedia.

Un'altra riga è anche spesso molto evidente sulle faccie di  $\{010\}$ ; per solito parte da uno spigolo  $[010:101]$  normalmente ad esso e in prossimità della faccia adiacente di  $\{110\}$  e poi devia alquanto, formando una specie di flessio, per terminare sullo spigolo opposto, circa ad angolo retto e vicino all'altra faccia di  $\{110\}$ ; è una vera e propria sutura di geminazione.

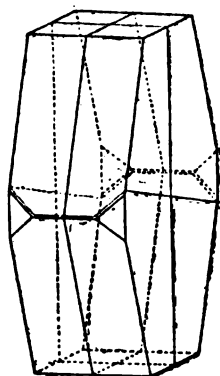


FIG. 5.

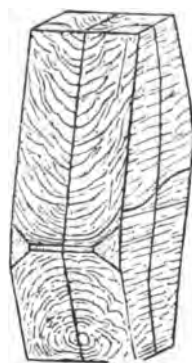


FIG. 6.

Inoltre esistono numerose e sottili strie, che in vicinanza degli spigoli  $[010:001]$  son circa parallele agli spigoli stessi; ma a distanza maggiore da questi sono invece inclinate su di essi di circa  $9^{\circ}$ - $11^{\circ}$ , stando nell'angolo ottuso degli assi  $a$  e  $c$ . Altre righe si vedono ancora corrispondenti ad una sfaldatura secondaria dell'heulandite e formanti un angolo di  $18^{\circ}$ - $23^{\circ}$  cogli spigoli  $[010:001]$  nel medesimo senso che le righe precedenti, ma più diritte e meglio marcate. Dagli spigoli  $[010:\bar{1}01]$  partono poi talvolta delle strie che si inoltrano per breve tratto normalmente o quasi agli spigoli stessi; e finalmente non è raro il caso di osservare una riga, che congiunge il vertice formato dagli spigoli  $[010:001]$  e  $[010:101]$ , col vertice opposto. Tutte queste righe hanno l'aspetto di sottili incrinature.

Lungo le due suture esistenti sulle faccie (010) le faccie stesse sono or più or meno rientranti, talora però soltanto lungo l'una oppure lungo l'altra delle suture. A volte, dal centro della faccia (010), dove si incontrano le suture, nasce un cristallino che però non è sempre orientato egualmente rispetto al cristallo maggiore; ma che sempre nei cristalli osservati, lo incontra, con una faccia almeno, parallelamente ad una delle due suture, oppure alla direzione che sulla faccia (010) rappresenta la sfaldatura secondaria.

Le forme parallele all'ortosasse mostrano tutte la traccia del piano di simmetria, che è anche il piano di massima sfaldabilità, e da questa traccia ogni faccia è divisa in due parti, che più propriamente sono due faccie distinte, formanti fra loro un angolo ora concavo, ora convesso e sempre molto vicino ai  $180^{\circ}$ .

Fra esse la  $\{101\}$  ha sempre il maggiore sviluppo. Le faccie sono sempre assai ondulate e i solchi sono disposti con una certa simmetria rispetto alla direzione mediana di sfaldatura, come mostra la fig. 6. Nelle figg. 5 e 6, oltre alle righe che indicano l'andamento dei solchi, si vede anche una particolare linea che segue molto da vicino gli spigoli della faccia, con le faccie di  $\{110\}$  e  $\{100\}$ ; (in luogo dello spigolo  $[101:100]$  si presenta spesso lo spigolo  $[101:10\bar{1}]$  mancando la  $(100)$  e spesso anche questo spigolo vien soppresso dal grande sviluppo delle faccie di  $\{110\}$ ). Ora questa linea è pure una sutura di geminazione, lungo la quale ho sempre riscontrato una rientranza caratteristica; anzi ho potuto misurare gli angoli che le faccie di  $\{110\}$  fanno colle attigue porzioni della faccia  $(101)$ , che viene in tal modo divisa in 4 parti (o 5 se esiste lo spigolo  $[101:100]$ ); gli angoli formati dalle porzioni A e C (fig. 7), come pure dalle porzioni B e D sono sempre concavi; gli angoli di A con B sono sempre convessi sopra una almeno delle due faccie di  $\{101\}$ ; le faccie convesse sono in generale più lucenti e più adatte alle misure, che non le concave.

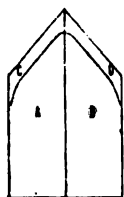


FIG. 7.

La forma  $\{001\}$  ha invece pochissimo sviluppo; le faccie sono spesso mal definite; anche esse sono solcate da sottili righe, disposte simmetricamente rispetto al piano di sfaldatura, e da una sutura di geminazione diretta parallelamente all'ortoasse. Questa riga però riesce spesso come interrotta e quindi mancante nella parte centrale della faccia. Spesso dal mezzo della faccia nasce un piccolo cristallo, che ha sempre a comune col cristallo maggiore il piano di simmetria.

Nella  $\{\bar{1}01\}$  non si osservano suture di geminazione all'infuori della traccia del piano di massima sfaldabilità e l'aspetto della faccia è molto più regolare; esse non sono quasi mai completamente concave o convesse; sono assai pianeggianti, ma mentre in corrispondenza della linea mediana di sfaldatura spesso presentano una leggera convessità, sono anvece un poco rientranti a distanza maggiore da detta linea. Le strie, anche qui visibili, sono più sottili e più fitte; la loro disposizione però è simile a quella osservata sulle faccie di  $\{101\}$  e rivolgono anch'esse la loro convessità verso gli spigoli formati da  $\{\bar{1}01\}$  colle faccie della zona verticale; ma nella parte più lontana da questi spigoli le strie si ravvicinano raccogliendosi intorno ad un punto, mentrè nelle faccie di  $\{101\}$  questo avvicinamento non si verifica mai. E questo punto esistente sulle faccie di  $\{\bar{1}01\}$  è un punto di minima resistenza e di minima coesione molecolare: infatti non è raro di trovare un cristallo d'heulandite, che sull'una o sull'altra faccia di  $\{\bar{1}01\}$ , in corrispondenza del detto punto, è corrosa o scavata con un foro più o meno profondo. Da questo punto non nascon mai nuovi cristalli.

Le faccie di  $\{110\}$  sono piane e assai lucenti ed al microscopio (binoculare di Greenough) hanno l'aspetto che presenta talvolta il legno tagliato e levigato trasversalmente alle fibre. Son quasi sempre assai piccole, ma a volte son così estese da creare uno spigolo e allora questo spigolo è sempre troncato da una faccia di  $\{100\}$ . Invece quando le  $(110)$  sono piccole, manca il più delle volte la  $(100)$  corrispondente. Questa ad ogni modo è sempre mal definita e non forma veri e propri spigoli colle  $(110)$  adiacenti, ma una superficie arrotondata e scabra. Sopra le faccie di  $\{110\}$  crescono spesso cristallotti minori, ma sempre orientati obliquamente rispetto al cri-

stallo su cui son nati. La stessa cosa si verifica per i cristalli impiantati sulle faccie di  $\{101\}$ ; in generale quando due o più cristalli si trovano aggruppati insieme è difficile scoprire una relazione di posizione fra i rispettivi elementi cristallografici: però l'aspetto di tali aggruppamenti è caratteristico; a volte si susseguono anche tre, quattro e più cristalli, disposti obliquamente uno sull'altro, in modo da dar l'idea di una disposizione ad elica; ma io non so ancora formulare una legge in proposito.

Al goniometro (<sup>1</sup>), per quanto io abbia fatto parecchie misure sui cristalli più perfetti, ho sempre osservato immagini multiple e nebulose. Le faccie di  $\{010\}$  danno il più delle volte una serie di immagini allineate sopra una direzione che sensibilmente coincide colle righe di sfaldatura secondaria esistenti sulle faccie stesse; così un cristallino limpido e perfetto mi mostrò sei immagini nette, allineate e quasi equidistanti, con una distanza angolare media di  $13'$  dall'una all'altra.

Tutte le faccie normali al piano di sfaldatura danno un riflesso doppio; nelle faccie di  $\{101\}$  la distanza angolare fra i due riflessi fu riscontrata di  $2^\circ$ ,  $3^\circ$ ,  $4^\circ$  e talvolta perfino di  $8^\circ$ . Su queste faccie esistono anche gli angoli rientranti paralleli agli spigoli con  $\{110\}$ , come ho già detto; anch'essi sono stati trovati variabili dai  $2^\circ$  ai  $4^\circ$ . Osservando al goniometro la zona parallela all'ortosasse i due riflessi di ogni faccia (101) si trovano disposti secondo due curve, come schematicamente mostra la fig. 8 (A), nella quale la retta punteggiata indica la traccia del piano di simmetria; le due curve si avvicinano dalla parte corrispondente agli spigoli di  $\{101\}$  con  $\{110\}$  e da questa parte i riflessi sono molto più vivi e netti; ma le curve non son mai veramente simmetriche rispetto al piano di simmetria e tanto meno le immagini disseminate lungo quelle linee. La stessa cosa succede per le faccie di  $\{001\}$ , che offrono il medesimo aspetto e anche il medesimo verso nei riflessi. Invece le faccie di  $\{\bar{1}01\}$ , prive di suture di geminazione, all'infuori della direzione di sfaldatura, presentano riflessi confusi, non sempre sdoppiati e meno brillanti. Debolissimi riflessi, indecisi e sfumanti tutto intorno presentano le faccie di  $\{110\}$ .

Un cristallo limpido e assai piccolo (dimensione massima, verticale, mm. 18) ha dato buone immagini, ma sempre multiple ed io non posso far di meglio che riferire zona per zona i valori corrispondenti a ogni impostazione. I valori sottolineati si riferiscono alle immagini più brillanti. Le figure 8 (A, .... I) mostrano schematicamente la posizione di tali immagini per le faccie di  $\{101\}$  e  $\{001\}$ .

(<sup>1</sup>) Mod. II di Fuess, avente per mira il foro circolare (d, secondo Websky.).

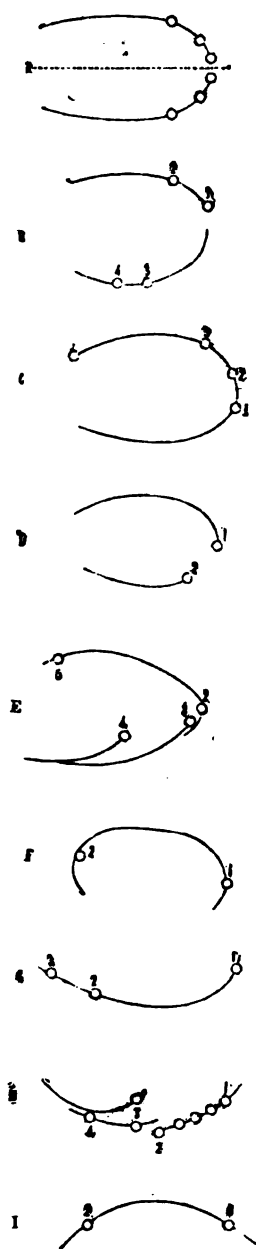


FIG. 8.

<b>Zona [010] — (001) (fig. 8, B)</b>	0° ; 0° <u>11'</u> ; 0° <u>22'30"</u> ; 0° <u>41'</u> (1) (2) (3) (4)
(101) (fig. 8, C)	63,25 ; 63,28 ; <u>63.42.30</u> ; 65,5 (1) (2) (3) (4)
(10 $\bar{1}$ )	113,26 ; 114,16,20
(00 $\bar{1}$ ) (fig. 8, D)	<u>179,57</u> ; <u>180,6</u> (1) (2)
(1 $\bar{0}\bar{1}$ ) (fig. 8, E)	<u>242</u> ; <u>243,4</u> ; <u>243,15</u> ; <u>243,49</u> ; 244,31,30 (1) (2) (3) (4) (5)
(1 $\bar{0}1$ )	293,5 294,15
<b>Zona [100] — (001) (fig. 8, F)</b>	— 0,39 ; + 0,44,30 (1) (2)
(010)	90,38
(00 $\bar{1}$ ) (fig. 8, G)	<u>179,29</u> ; 180,21 ; <u>180,45</u> (1) (2) (3)
(0 $\bar{1}0$ )	269,16 270,2
<b>Zona [10<math>\bar{1}</math>] — (1<math>\bar{0}\bar{1}</math>) (fig. 8, H)</b>	— 0,34 ; — 0,57 ; 0 ; + 0,14 (1) (2) (3) (4)
(010)	88,12 ; 90,22
(101) (fig. 8, I)	<u>179,23</u> <u>180,27</u> (1) (2)
(0 $\bar{1}0$ )	269,40 270,14
<b>Zona [101] — (10<math>\bar{1}</math>)</b>	0
(010)	88,11 ; 89,51
(1 $\bar{0}1$ )	179,38 ; 181,7
(0 $\bar{1}0$ )	269,23 ; 270,38
<b>Zona [001] — (010)</b>	0 ; 0,39
(110)	68,53,30
(1 $\bar{1}0$ )	112,36
(0 $\bar{1}0$ )	179,41 ; 181,6
(1 $\bar{1}0$ )	250,50
(1 $\bar{1}10$ )	291,7,40

Molte e molte misurazioni di altri cristalli hanno dato valori assai disparati. In generale gli angoli  $\{001\} : \{101\}$  e  $\{001\} : \{\bar{1}01\}$  sono, il primo un po' superiore a  $66^\circ$  (Des Cloizeaux) e il secondo un po' inferiore a  $63^\circ, 40'$ . Non si può giudicare se gli angoli delle faccie trasversali su  $\{010\}$  sian di  $90^\circ$ , per la molteplicità dei riflessi; ma se consideriamo i colmi corrispondenti agli elementi facciali più prossimi allo spigolo (ben inteso quando l'angolo è convesso), si han sempre valori minori di  $90^\circ$  (al goniometro); le maggiori divergenze da  $90^\circ$  si hanno per gli angoli  $\{101\} : \{010\}$ . Le faccie di  $\{100\}$  danno riflessi così pallidi e sfumati, che solo con l'errore probabile di  $1^\circ$  si posson ritenere inclinate di  $25^\circ$  sulle adiacenti faccie di  $\{101\}$ . L'angolo di due faccie adiacenti di  $\{110\}$  è per solito minore di  $43^\circ, 56'$ , mentre l'angolo  $\{110\} : \{010\}$  è abitualmente maggiore di  $68^\circ 2'$ ; e le divergenze non sembra che oltrepassino mai i  $2^\circ$ .

*Geminazione.* — Già il Breithaupt <sup>(1)</sup> aveva riconosciuto nell'heulandite islandica una geminazione con asse di rotazione verticale (orientazione di Des Cloizeaux) e una seconda geminazione con rotazione secondo il brachiasse (vedi figure 276 e 277 e pag. 449); egli, come ho già detto, considerava l'heulandite come triclina, in favore della quale ipotesi, come osserva il Naumann <sup>(2)</sup>, « sembrano parlare gli accrescimenti dei cristalli, talora presentantisi in qualità di geminati ». — Però le leggi scoperte dal Breithaupt non sembra che abbian valore nel caso dell'heulandite elbana.

Un'altra legge fu data dal Wiik <sup>(3)</sup>, il quale assicurò che alcuni cristalli d'heulandite di Arendal si mostrano « manifestamente geminati secondo T (001) » e neppur questa legge può servire a spiegare la formazione dei cristalli dell'Elba, non esistendo in questi altro piano di simmetria che il piano longitudinale: le strie esistenti su tutte le faccie parallele all'ortooasse, sono simmetricamente disposte rispetto al piano longitudinale stesso; ma osserviamo che ruotando di  $180^\circ$  la metà destra o sinistra di un cristallo, intorno ad un asse trasversale, non cambia l'aspetto del cristallo completo. Siamo quindi tratti ad ammettere una poligeminazione incrociata con asse di rotazione trasversale, sia per l'aspetto fisico delle faccie, sia anche per la disposizione delle suture di geminazione, che ci mostrano la superficie del cristallo divisa in otto scompartimenti disposti a due a due in posizione geminata rispetto al piano di simmetria del complesso; infatti le suture, che sulle faccie di  $\{101\}$  costeggiano gli spigoli fatti colle faccie di  $\{110\}$ , sono come la continuazione delle suture che sulle  $(010)$  son dirette circa nel senso della sfaldatura secondaria; e così pure le suture che su queste stesse faccie son parallele agli spigoli  $[010 : 110]$ , hanno gli estremi a comune colle suture trasversali di  $\{001\}$ .

Ma nell'interno del cristallo non continua la stessa disposizione, quale appare esternamente e solo studiando le proprietà ottiche dell'heulandite, potremo discutere l'ipotesi fatta. Intanto osserviamo che è molto difficile determinare i caratteri cristallografici degli elementi della geminazione: due cristalli triclini, come quello indicato dalla fig. 9, potrebbero dar luogo ad una geminazione incrociata con asse trasversale e molto somigliante a quella che stiamo studiando; ma nel caso nostro la presenza di angoli rientranti in prossimità degli spigoli  $[101 : 110]$  complica la questione:

<sup>(1)</sup> Hand. der Min., 1847, vol. III.

<sup>(2)</sup> Elem. d. Min., 1874, pag. 367.

<sup>(3)</sup> Zeit. f. Kryst., 1883, vol. VII, pag. 188.



sembra non essere di grande importanza sotto questo aspetto la variabilità degli angoli di geminazione che hanno gli spigoli nel piano di simmetria; ma è invece da studiarsi la giacitura dei piani di sfaldatura principale e secondaria, giacitura che par più costante di quella delle faccie. La sfaldatura secondaria non accade secondo un piano esattamente normale al piano di simmetria, ma è facile osservare, spezzando un cristallo, l'esistenza di due superficie simmetricamente disposte rispetto a quel piano e formanti fra loro un angolo molto vicino ai  $180^\circ$ . — Le osservazioni fatte non hanno distrutto l'esistenza di un piano di simmetria del complesso mimetico, ma lasciano in dubbio se l'asse trasversale abbia valore di ortosasse per ogni elemento della geminazione.

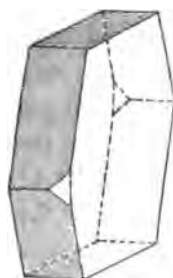


FIG. 9.

*Variazioni angolari pel riscaldamento.* — Terminerò riferendo alcune misure goniometriche, che ho eseguito per esaminare l'influenza della temperatura sui valori angolari. Non era certamente opportuno osservare variazioni che dovevano riescir molto piccole in fronte alle forti oscillazioni già verificate negli angoli dell'heulandite; ma era interessante studiare se e come cambiasse la distribuzione delle singole immagini per ogni riflesso; ed ho infatti verificato che aumentando la temperatura possono variare sensibilmente le distanze angolari fra le immagini date da una stessa faccia. Riferirò le misure eseguite sopra un cristallo per la zona  $[\bar{1}01]$ ; non fu possibile completare le osservazioni per le altre zone, avendo il cristallo cominciato a intorbidarsi e a screpolarsi verso i  $180^\circ$ .

	17° C.	100° C.	150° C.
(101)	0°	0°	0°
Faccia convessa:	(1) { 0° 24'	0° 24'	0° 22'
Due riflessi (1) e (2)	{ 0, 46	0, 46	0, 36
molto ben distinti	{ 1, 42	1, 44	1, 44
l'uno dall'altro	(2) { 2, 42	2, 47	2, 49
	{ 3, 18	3, 24	3, 25
	{ 3, 33	3, 40	3, 40
	{ 3, 58	4, 9	4, 15
(010)	93, 10	93, 12	93, 9
	95, 35	95, 35	95, 29
(101)	181, 47	181, 51	182, 3
Faccia concava:	182	182 (?)	182, 3
I due riflessi sono confusi e in parte sovrapposti.	182, 13	182, 13	182, 13
(101)	268, 47	268, 35	268, 35
Il riflesso che corrisponde a 268,47 è dato da una incavatura accidentale sulla faccia.	271, 8	271, 9	271, 9
	271, 28	271, 28	271, 28
	272, 16	272, 19	272, 23

In questo cristallo la faccia (101) era convessa e la sua opposta era concava; l'esperienza ha mostrato che la faccia (101) si è deformata in modo da separare maggiormente i riflessi (1) e (2); mentorchè i riflessi della faccia opposta si sono avvicinati o almeno pare che uno solo di essi si sia spostato; e, poichè questa faccia era concava, si può concludere che le due faccie si sono deformate nel medesimo senso; il chè è favorevole all'ipotesi di una geminazione a croce. — Le faccie di  $\{010\}$  non hanno dato risultati notevoli. — Nei valori angolari del prospetto son possibili errori di qualche minuto primo, essendo impossibile far più di una sola lettura per ciascuno.

## II. — STUDIO OTTICO

*Osservazioni a temperatura ordinaria.* — Le sole notizie che si hanno intorno alle proprietà ottiche dell'heulandite elbana, si devono al Sansoni <sup>(1)</sup>, il quale osservò che il piano degli assi ottici è normale al piano di sfaldatura <sup>(2)</sup>, che l'angolo assiale è di  $89^\circ$  (Na) e che è poco sensibile la dispersione incrociata indicata dal Des Cloiseaux.

Io osserverò subito che, come nell'esame goniometrico, così nell'esame ottico, quasi nessuna misura veramente esatta si può fare: occorre ripetere le osservazioni su parecchi cristalli e, forse per questo, le notizie date dal Sansoni non corrispondono alla generalità dei casi.

Sfaldando un cristallo in sottili lamelle e studiandole ordinatamente, l'aspetto ne è diverso, come è noto per altre heulanditi, a seconda della primitiva posizione della lamina nel cristallo. — La prima e l'ultima lamina, che contengono le faccie naturali di  $\{010\}$ , si mostrano per solito uniformemente illuminate e si estinguono anche quasi uniformemente in tutte le loro parti. Per altro occorre che la lamina sia molto sottile, altrimenti compaiono per tutto il contorno zone seguenti l'andamento degli spigoli, zone sempre meglio visibili nelle lamine più vicine al centro del cristallo. Spesso poi le lamine esterne, per quanto sottili, mostrano le due righe che corrispondono alle suture di geminazione e che si vedono sempre più distinte, ma con aspetto differente, nelle lamine successive; però è da notare che i quattro settori così formati sulla lamina esterna, si estinguono tutti insieme, talchè sono soltanto visibili nelle posizioni più lontane dall'estinzione. In generale le direzioni d'estinzione coincidono sensibilmente colle direzioni degli spigoli  $[010:110]$  e  $[010:001]$ ; e specialmente la traccia del piano assiale, che è sempre diretta secondo lo spigolo  $[010:001]$ , si mostra veramente parallela a questo spigolo. Ma molte volte questa coincidenza non si verifica e

<sup>(1)</sup> Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., 1880, vol. IV, fasc. 2°, pag. 314.

<sup>(2)</sup> Il Sansoni disse spettanti a  $\{001\}$  le faccie secondo cui avviene la sfaldatura. Non pare che egli abbia inteso di adottare l'orientazione di Breithaupt, ma che si tratti di una semplice svista. Io noto il fatto soltanto perchè sembra che abbia originato qualche equivoco. Vedi Artini, R. Acc. Lincei, 6 maggio 1888, pag. 538, che, citando il Sansoni, dice: « ma in questo caso il piano degli assi ottici era normale alla (001) »; vedi anche Lovisato, R. Acc. Lincei, 1897, pag. 260, dove cita la forma  $\{001\}$ , ma non la  $\{010\}$ , pur affermando che la sfaldatura è parallela alla base nell'heulandite sarda.

allora la traccia del piano assiale fa un angolo acuto collo spigolo  $[010:001]$ , in ogni caso però sempre restando nell'angolo ottuso degli assi  $a$  e  $c$ ; l'angolo acuto suddetto è assai variabile da cristallo a cristallo e generalmente compreso fra  $8^\circ$  e  $12^\circ$ , come vedremo; noto intanto che la direzione d'estinzione viene allora a coincidere sensibilmente colle sottili strie che, come ho già riferito, si trovano appunto in quella direzione sulle faccie di  $\{010\}$ .

Nelle lamine successive prendono via via maggiore sviluppo le zone adiacenti agli spigoli. Fra queste zone le predominanti sono quelle legate agli spigoli con  $\{101\}$ , sia per il maggiore sviluppo che hanno abitualmente le faccie di  $\{101\}$ , sia anche perchè le due zone opposte sono come riunite fra loro senza un termine netto di divisione, mentrechè gli altri settori sono per solito confinati più nettamente e le coppie di settori opposti non arrivano a ricongiungersi altro che nella lamina mediana del cristallo.

Se dal centro del cristallo si immagina tirata una retta parallela all'ortoasse, questa attraversa tutte le lamine in punti che generalmente posseggono le medesime proprietà riscontrate nella lamina esterna; e allora nel centro di ogni lamina le estinzioni avvengono nel modo già indicato per le lamine esteriori del cristallo. Ma se ci facciamo a considerare i singoli settori, i fenomeni divengono più complessi. — Immaginiamo di tagliare per metà secondo il piano di simmetria un cristallo poggiato su un piano orizzontale colla faccia  $\bar{1}0\bar{1}$  e di separare le due parti ruotandole (come aprendo un libro)

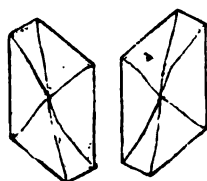


FIG. 10.

intorno alla traccia del piano di simmetria su  $\bar{1}0\bar{1}$ , fino a poterle adagiare sul vetro dell'apparecchio polarizzante (fig. 10); ruotando ora il portalamine (nicol  $\times$ ) si vede nascere, in un dato istante, una cornice oscura lungo gli spigoli di un mezzo cristallo e questa cornice si estende avanzandosi verso il centro del cristallo e abbandonando la periferia; quando ha raggiunto il centro, va riducendosi fino a sparire e *solo allora* comincia nel centro dell'altro mezzo cristallo a comparire una zona oscura, che poi si propaga, con moto inverso al precedente, verso il contorno del secondo mezzo cristallo. — Questa esperienza rivela non soltanto l'esistenza di tanti settori quanti sono gli spigoli che contornano ogni mezzo cristallo; ma dimostra che ogni settore esistente in un mezzo cristallo è come il prolungamento di un settore non adiacente ma opposto al primo, nell'altra metà del cristallo. Ritorna dunque l'ipotesi di una geminazione incrociata secondo l'ortoasse; ma non quale scaturiva dalla configurazione esteriore di un cristallo; ora dobbiamo immaginarci tutte le faccie parallele all'ortoasse divise per metà dall'intersezione col piano di simmetria e queste dodici mezze faccie costituir la base di altrettanti settori, che si avanzano verso il centro del cristallo, dove hanno tutti il vertice a comune; a questi dodici settori poi bisogna aggiungere gli altri, che han la base sulle faccie di  $\{010\}$ . Ogni settore si comporta otticamente come il suo opposto al vertice.

Considerando ora una delle due sottili lamine di sfaldatura affacciate nel centro del cristallo e possedenti i settori estesi fino ad incontrarsi tutti in un punto, si riconosce che ogni settore, eccetto quelli legati agli spigoli  $[010:\bar{1}0\bar{1}]$ , è rigato da una serie di striscie parallele allo spigolo da cui origina il settore stesso e, per l'esperienza precedente, dobbiamo concludere che le direzioni d'estinzione cambiano per

ogni settore, passando da una striscia all'altra; e precisamente, nella disposizione della figura 10, e girando nel verso delle lancette dell'orologio, il mezzo cristallo di destra avrebbe estinzioni, che progrediscono dal centro verso la periferia; mentre il contrario succede nel mezzo cristallo di sinistra: nei settori adiacenti alle faccie di  $\{101\}$  le estinzioni procedono un po' obliquamente rispetto allo spigolo corrispondente e tendono ad un punto vicino al mezzo di detto spigolo. Le direzioni di estinzione, nelle zone di ogni settore più prossime alla periferia, dipendono dalla grandezza del cristallo.

Alcune lamine (specialmente le esterne), osservate col l'oculare di Bertrand, fanno passare i quarzi dalla tinta fondamentale a colori o sempre meno o sempre più rifrangibili secondo che consideriamo i destrogiri o i levogiri; altre, a seconda della zona esaminata, possono lasciare inalterato durante la rotazione il colore fondamentale proprio, di due quarzi alternati (p. es. dei destrogiri). In quasi tutte le lamine poi le estinzioni non

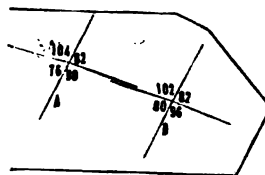


FIG. 11.

si rinnovano ogni  $90^\circ$  di rotazione, ma con divergenze assai notevoli da questo valore; ed eccone alcuni esempi.

Due lamine tolte dallo stesso mezzo cristallo, contengono una la faccia naturale (010), l'altra i settori estesi fino al centro comune. La prima (non completa) nei punti A e B (fig. 11) ha estinto il campo in direzione parallela allo spigolo  $[010:001]$  e in questa direzione sta il piano degli assi ottici; ma, ruotando la lamina, le altre estinzioni si hanno dopo  $98^\circ, 82^\circ, 104^\circ, 76^\circ$  pel punto A e dopo  $96^\circ, 82^\circ, 102^\circ, 80^\circ$  pel punto B. E si vede subito che la traccia del piano assiale si ritrova esattamente (A) o quasi (B) dopo  $180^\circ$ ; mentrè l'altra direzione appare come spezzata e diverge per non pochi gradi dalla ortogonalità sulla prima.

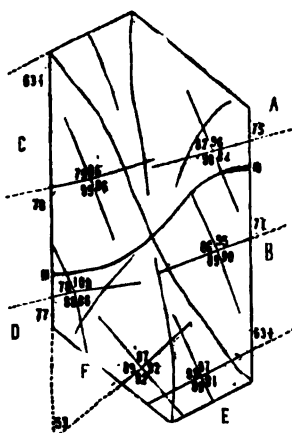


FIG. 12.

La seconda lamina (fig. 12) oltre alle linee di separazione fra i diversi settori mostra molto distinta la linea di geminazione MN; le tracce del piano assiale nel centro e nei settori, legati a  $\{101\}$  son sempre contenute nell'angolo *ottuso* degli assi  $a$  e  $c$ ; invece nei settori che partono dalle faccie di  $\{101\}$  le tracce del piano assiale stanno nell'angolo *acuto* degli assi  $a$  e  $c$ . I settori che partono da  $\{001\}$  hanno estinzioni generalmente parallele alla base. Gli angoli collo spigolo  $[010:001]$ , nei punti A, B, ... F della lamina furono trovati rispettivamente di  $11^\circ, 20'$ ;  $7^\circ, 20'$ ;  $14^\circ, 20'$ ;  $13^\circ 20'$ ;  $0^\circ$ ;  $11^\circ, 40'$  essendo questo ultimo come ho detto aperto in senso contrario ai precedenti. Anche qui la direzione di media elasticità, non si presenta normale alla linea del piano assiale e nella fig. 12 sono segnati gli angoli trovati, in un giro completo, fra le linee di estinzione.

Una lamina quasi superficiale di un cristallino piccolo e limpido ha dato nel centro valori molto simili a quelli trovati per la 1ª lamina del cristallo precedente: l'angolo della linea del piano assiale collo spigolo  $[010:001]$  era di  $14^\circ, 20'$  e gli angoli fra le linee d'estinzione son paragonabili con quelli intorno al punto B, fig. 11; sono infatti  $98^\circ, 80^\circ, 101^\circ, 81^\circ$ .

Molte lamine, in cui la parte centrale era assai estesa mi hanno anche dato estinzioni con angoli su  $\{001\}$  vicini ai  $22^\circ$ . Anche nei settori uniti agli spigoli  $[010:\bar{1}01]$  ho spesso trovato valori compresi fra  $20^\circ$  e  $24^\circ$ ; ho avuto estinzioni anche a  $32^\circ$ - $35^\circ$ .

Citerò infine il risultato avuto dalla lamina esterna di un bel cristallo, che aveva molto sviluppate le faccie di  $\{110\}$ , essendo questa, fra tante, la sola lamina, che mi ha dato estinzioni ortogonali; quella del piano assiale era perfettamente parallela allo spigolo  $[010:001]$  e quindi l'altra faceva un angolo di  $2^\circ$ - $3^\circ$  collo spigolo  $\{010:110\}$ .

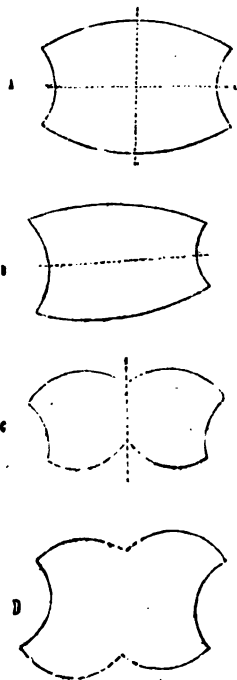


FIG. 13.

Al conoscopio la lamina di sfaldatura, che contiene le faccie naturali di  $\{010\}$ , presenta una figura di cui, nel campo visivo, compaiono soltanto gli apici dell'iperbole e un primo anello, come indica schematicamente la fig. 13 (A). È sempre  $\rho < v$  con forte dispersione degli assi, ma nessuna dispersione clinodrica; solo talvolta presenta delle leggere deformazioni. L'angolo assiale nell'aria è in generale vicino ai  $78^\circ$  (luce bianca): la dispersione è così forte da avere  $75^\circ$  a luce rossa e  $81^\circ$  colla lastra di cobalto. A volte però, specialmente in lamine molto sottili, la figura appare scialba e sfumata in maniera da non poter misurare con precisione l'angolo assiale; gli apici compaiono appena ai limiti del campo e l'angolo assiale raggiunge allora gli  $89^\circ$ - $90^\circ$ .

Le lamine più interne di un cristallo danno figure assai variabili da punto a punto, non solo nella direzione congiungente gli apici, ma anche nell'ampiezza dell'angolo assiale, nonché nella simmetria e nell'aspetto della figura stessa. La prima impressione è spesso quella di una dispersione triclinica; sempre poi si ha la dispersione  $\rho < v$ .

Le lamine nelle quali la zona centrale è assai estesa, offrono in questa zona una figura simile a quella delle lamine esterne; ma il più delle volte la figura è distorta in maniera da sembrare come formata dall'insieme di due parti che siano un poco girate l'una rispetto all'altra; allora la figura o partecipa dei caratteri di due settori contigui o, appartenendo tutta a uno stesso settore, ne rivela la struttura zonale; la figura può sembrare divisa in due dalla direzione che unisce gli apici o più spesso dalla direzione normale a questa: nel primo caso i rami d'iperbole sono disegualmente aperti, ma sullo stesso asse (fig. 13, B), nel secondo caso non hanno un asse comune (fig. 13, C). Qualche volta poi la figura d'interferenza presenta un aspetto con disposizione incrociata di parti, come rappresenta la fig. 13, D; ma la distribuzione dei colori è sempre tale da dovere escludere una sensibile dispersione delle mediane; compresa quindi la dispersione incrociata che il Des Cloizeaux e molti autori citano per altre heulanditi, e che nel caso nostro già il Sansoni constatò esser poco sensibile.

Piuttosto si deve osservare che la figura d'interferenza appare spesso sensibilmente eccentrica; gli apici dell'iperbole appaiono quasi sempre, uno più netto e

l'altro più sfumato, essendo quest' ultimo un poco più distante dal centro; e ciò mostra che il piano assiale non è proprio normale al piano di sfaldatura. Vedremo confermata la cosa osservando una lamina tagliata perpendicolarmente alla faccia di  $\{010\}$ .

L'angolo degli assi ottici è differente, per una stessa lamina provvista di settori, secondo la zona esplorata; i settori legati alle faccie di  $\{\bar{1}01\}$  danno per solito un angolo di  $67^\circ$  (luce bianca); e un angolo di  $78^\circ$  danno gli altri settori; ma quando i settori son poco estesi, come abitualmente quelli uniti a  $\{001\}$ , si giudica male; spostando anche poco la lamina, si può ridurre assai piccolo l'angolo assiale per il passaggio da un settore all'altro; e allora capita di vedere un ramo d'iperbole spostarsi insieme colla lamina, come nel caso di una deformazione meccanica.

Non sarà male osservare che i valori di  $67^\circ$ ,  $78^\circ$ ,  $89^\circ$  trovati per l'angolo degli assi ottici, nonchè i valori di  $0^\circ$ ,  $11^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $34^\circ$ , che in media posson rappresentare l'angolo che la traccia del piano assiale fa nelle lamine di sfaldatura collo spigolo  $[010:001]$ , si seguono ad intervalli pressochè eguali di circa  $11^\circ$ , in media ben inteso. Io però finora non ho trovato una relazione fra le diverse giaciture del piano assiale e i diversi valori dell'angolo assiale; ricorderò invece che, secondo M. Lévy e Lacroix (<sup>1</sup>), un angolo di  $12^\circ$  corrisponde, nell'heulandite geminata secondo (100) all'angolo massimo d'estinzione fra due serie di lamelle emitrope; e ricorderò poi che i valori di  $0^\circ$ ,  $11^\circ$ ,  $22^\circ$  concordano assai bene cogli angoli che le diverse strie esistenti in una faccia di sfaldatura fanno collo spigolo  $[010:001]$ .

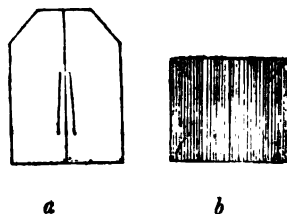


FIG. 14.

Una lamina tagliata dalla parte centrale di un oristallo seguendo la direzione secondaria di sfaldatura, che è quasi perpendicolare al piano di sfaldatura principale, non mostra nessuna netta scompartizione in campi e solo a volte se ne ha indizio in prossimità degli angoli e in senso diagonale; ma tutte le parti della lamina si estinguono contemporaneamente e la direzione d'estinzione coincide colla direzione di tutte le righe ben visibili di sfaldatura principale (fig. 14, *a*). Ciò mostra che la mediana secondaria è parallela al piano di sfaldatura, ma non mostra che il piano assiale sia normale al piano medesimo.

Invece due lamine prese da un cristallo stesso e contenenti rispettivamente una delle faccie di  $\{101\}$ , hanno manifestato estinzioni un poco oblique sulle righe di sfaldatura (fig. 14, *b*) e formanti con queste righe un angolo molto piccolo, di circa  $3^\circ$  in media; ma con inclinazione diversa a seconda che siano a destra o a sinistra della riga mediana di sfaldatura; questa linea si conserva dunque linea di simmetria.

Se poi si considerano le due lamine in questione, nella loro vera posizione nel cristallo, ci possiamo spiegare la ragione dell'aspetto distorto di alcune figure d'interferenza nelle lamine di sfaldatura; infatti, mentre la mediana ottusa è sempre parallela al piano di sfaldatura, la normale ottica non lo è, o almeno non sempre lo è esattamente; e già studiando le lamine di sfaldatura, abbiamo notato che gli

(<sup>1</sup>) Min. d. roches, 1888, pag. 310.

assi di media e massima elasticità non appaiono esattamente normali fra loro; si può ora ascrivere alla non ortogonalità del piano assiale su quello di sfaldatura, la distorsione nelle figure di interferenza; così, se consideriamo i settori che nelle lamine di sfaldatura sono legati agli spigoli di {101}, la divergenza dalla normalità del piano assiale sui due settori, dovrà accadere, per le osservazioni precedenti, in verso contrario; e a questa ragione sembra essere dovuta la deformazione indicata schematicamente nella figura 13, D.

#### OSSERVAZIONI A BASSE TEMPERATURE.

*Esperienze coll'anidride carbonica solida.* — Ho esaminato alcune lamine di heulandite servendomi del refrigerante descritto a pag. 390.

Questo apparecchio non mi ha permesso di determinare le variazioni che subisce durante il raffreddamento l'angolo degli assi ottici, e mi sono perciò limitato a tarare in precedenza la scala incisa sotto l'oculare dell'apparecchio polarizzante, valutando così un po' all'ingrosso l'ampiezza dell'angolo assiale, dal numero di divisioni della scala, comprese fra gli apici dell'iperbole.

Ecco i risultati delle esperienze:

*1ª Esperienza.* Adopro una lamina di sfaldatura (grossa 0,4 mm.) di un piccolo cristallo; essa possiede molto estesa la zona centrale.

Gli apici dell'iperbole compaiono appena nel campo (per la grandezza dell'angolo assiale) e meglio visibile il sinistro che il destro. Nella scala dell'oculare (divisa in parti eguali) si ha in corrispondenza del violetto 8,5 a sinistra, 9 a destra. La retta congiungente gli apici fa collo spigolo [010 : 001] un angolo  $U = 22^\circ$  circa. L'angolo assiale  $2E = 89^\circ \frac{1}{2}$  (Li). La temperatura ambiente  $T = 28^\circ$ .

Ore		Intervallo fra lo 0 e l'apice	
		sinistro	destro
0	Introduco l'anidr. carb. solida .	8,5	9
$\frac{1}{4}$	. . . . .	8,2	9
	Verso l'etere sull'anidride		
$\frac{1}{2}$	. . . . .	6,5	8,5
$\frac{3}{4}$	. . . . .	5,5	6,6
1	. . . . .	5	6
$1 \frac{1}{4}$	Rinnovo il misc. frigor.		
$1 \frac{1}{2}$	. . . . .	4,5	5
2	. . . . .	4,5	5
$2 \frac{3}{4}$	È esaurito il misc. frigor. . .	5,4	5,6
$3 \frac{1}{4}$	. . . . .	6	7
4	. . . . .	6,5	7,5
5	. . . . .	7	8

Dopo 1  $\frac{1}{2}$  ore di raffreddamento l'angolo assiale ha raggiunto il valor minimo ( $2E = 45^\circ \frac{3}{4}$ ); durante la sua diminuzione si è verificata anche una *rotazione* del piano degli assi, poco sensibile nella 1<sup>a</sup> ora e che dopo 1  $\frac{1}{2}$  ore ha raggiunto il valore massimo di circa  $23^\circ$ , in modo che l'angolo  $U$  si è sensibilmente ridotto a zero. Ruotando allora il refrigerante in modo che la linea del piano assiale torni a  $45^\circ$  sui nicol, la figura d'interferenza, che durante l'esperienza ha perduto la vivezza dei colori, mostrando pur sempre la dispersione  $\varphi < \nu$  assai forte, ha perduto anche in simmetria, in modo che sembra più propria di una sostanza triclina, che di una rombica o monoclina.

Nel ritorno alla temperatura ambiente, la dispersione è rimasta asimmetrica anche dopo esaurito il miscuglio frigorifero e la rotazione del piano assiale verso la posizione iniziale ha cominciato ad essere ben visibile solo dopo che la distanza fra gli apici era già aumentata di circa 4 divisioni della scala.

Davanti a questo strano risultato è a domandarsi se la irregolarità della figura non debba ascriversi ad un irregolare raffreddamento della lamina e se non sia probabile una tendenza al sistema rombico, cui sembra accennare la rotazione del piano assiale. Pure non farebbe meraviglia il constatare nell'*heulandite* elbana una tendenza al sistema triclino durante il raffreddamento, sapendo che un aumento di temperatura porta in generale nelle zeoliti a complessi dotati di maggior simmetria, come il Rinne<sup>(1)</sup> ha provato. Solo nuove esperienze potevano rendermi più agevole la discussione e pensai di ricorrere all'aria liquida, sia per ottenere un raffreddamento più uniforme intorno alla lamina, sia per poter raggiungere temperature molto più basse. Ma nel tempo che preparavo il materiale occorrente per adoprare l'aria liquida, feci altre esperienze coll'anidride carbonica, come ora dirò.

2<sup>a</sup> *Esperienza*. Lamina di sfaldatura con faccia naturale (grossa 0,3 mm.). Conoscopio; nicol  $\times$ ;  $2E = 90^\circ \frac{1}{2}$ ;  $U = 11^\circ$ ;  $T = 23^\circ$ .

Ore		Intervallo fra lo 0 e l'apice	
		sinistro	destro
0	Introduco il misc. frigor. . . .	8,8	9
$\frac{1}{4}$	Comincia una lieve rotaz. del P. A.	8	8,2
$\frac{1}{2}$	Rinnovo il misc. frigor. . . .	7	7,5
1	Rotaz. del P. A. = $10^\circ$ . . . .	6,5	7
1 $\frac{1}{2}$	Rinnovo il misc. frigor. . . .	6,2	7
2 $\frac{1}{2}$	Rotaz. del P. A. = $5^\circ$ . . . .	7	7,5

In questa esperienza, dunque, l'angolo di cui è ruotato il piano assiale è stato di soli  $10^\circ$ ; ma era anche, nel tratto di lamina considerato,  $U = 11^\circ$ ; quindi tale angolo viene ridotto quasi a zero, come nella prima esperienza. Invece l'angolo degli

<sup>(1)</sup> Rinne, *Ueber die Umänderungen welche die Zeolithe durch Erwärmung, etc... erfahren*. Sitz. Ak. d. Wiss., Berlin, 1890, pag. 1163.



assi ottici è diminuito meno che nella prima esperienza, sebbene la lamina sia stata più lungamente alla temperatura del miscuglio. Dopo ore 1  $\frac{1}{2}$  di raffreddamento si ha infatti  $2E = 64^{\circ} 40'$  circa; quindi l'angolo non varia proporzionalmente al variare della temperatura; sembra invece possibile una relazione fra le variazioni di E e di U. Infatti nella prima esperienza tanto E che U son variati di circa  $22^{\circ}$ ; nella seconda U è variato di  $10^{\circ}$  ed E di quasi  $13^{\circ}$ .

Sul finire dell'esperienza, la brina molto abbondante ha ricoperto tutto l'apparecchio e in parte anche la lamina, talchè è impossibile fare ulteriori osservazioni.

3<sup>a</sup> Esperienza. Ortoscopio; nicol  $\times$ ; luce bianca;  $T = 22^{\circ}$ . Ho esaminato contemporaneamente due lamine di sfaldatura appartenenti a cristalli differenti. Le estinzioni son prese nella porzione centrale di ogni settore. La 1<sup>a</sup> lamina, coi settori legati a {101} presenta un'estinzione zeolitica, che dal centro del cristallo procede alla periferia per una rotazione di circa  $20^{\circ}$ . I numeri del prospetto danno i valori dell'angolo U nei diversi settori (vedi fig. 15, a) e son preceduti dal segno (—) quando l'estinzione avviene nell'angolo acuto degli assi a e c.

Ore		1 <sup>a</sup> lamina			2 <sup>a</sup> lamina			
		1° settore	2°	3°	1°	2°	3° A	3° B
0	. . . . .	10	0	— 12	10 $\frac{1}{2}$	0	— 10	— 21
	Introduco il misc. frigor.							
$\frac{1}{4}$	. . . . .	12	— 1	— 24	11	— 1	— 25	— 38
$\frac{1}{2}$	. . . . .	11	— 1 $\frac{1}{2}$	— 28	12	0	— 26	— 46
	Rinnovo il misc.							
$\frac{3}{4}$	. . . . .	14	— 2	— 27	11 $\frac{1}{2}$	— 1	— 26	— 46
1	. . . . .	14	— 1 $\frac{1}{2}$	— 30	12	— 1 $\frac{1}{2}$	— 27	— 49

La solita brinata e una scossa al tavolino mi hanno impedito di osservare il fenomeno durante il ritorno alla temperatura ambiente. Ho però osservato le lamine due ore dopo averle tolte dal refrigerante e mi hanno dato:

	1° settore	2°	3° A	3° B
1 <sup>a</sup> lamina . . . . .	11	— 1	— 15	— 15
2 <sup>a</sup> id. . . . .	11	0	— 14	— 28

Le variazioni osservate nelle due lamine sono dunque assai concordanti; però bisogna avvertire che determinazioni fatte a luce comune e senza uno speciale stauroscopio, ammettono sempre l'errore di un grado o due. Le variazioni del 3° settore sono state le più forti e sono accadute in modo da aumentare l'angolo U. Nel 1° settore della 1<sup>a</sup> lamina l'estinzione zeolitica ha conservato l'ampiezza iniziale di  $20^{\circ}$  circa.

Ma la cosa più importante in questa esperienza è stata l'apparizione di due zone ( $Z_A$ ,  $Z_B$  della figura 15, *b*) tanto nella 1<sup>a</sup> che nella 2<sup>a</sup> lamina, in continuazione dei settori 2<sub>A</sub> e 2<sub>B</sub>.

La figura 15, *b* mostra l'aspetto della 2<sup>a</sup> lamina, nella quale il fenomeno era più evidente, dopo un'ora di raffreddamento. Da principio fra ognuno dei settori 2 e la rispettiva zona era visibile una linea di separazione; ma a poco a poco questa è

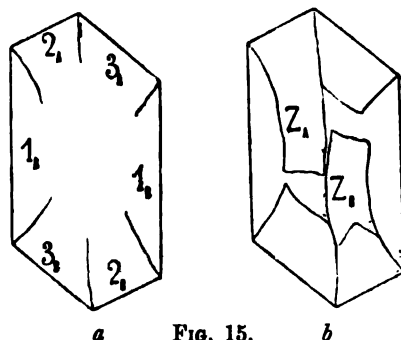


FIG. 15.

scomparsa e i settori 2 sono così rimasti grandemente sviluppati. La direzione d'estinzione in essi è sempre stata quasi parallela allo spigolo  $[010:001]$ .

*Esperienze coll'aria liquida.* — Prima di discutere i risultati dell'esperienza precedente, riferirò quelli di due esperienze fatte coll'aria liquida: la 1<sup>a</sup> al conoscopio e col refrigerante N. 1; la 2<sup>a</sup> all'ortoscopio e col refrigerante N. 2.

1<sup>a</sup> esperienza. La lamina fu tolta dalla parte centrale di un grosso cristallo; nel centro essa dava un'estinzione a  $39^\circ$  sullo spigolo  $[010:001]$ ; l'angolo assiale era di  $78^\circ$ ; la figura d'interferenza buona e disimmetrica, ma leggermente spostata, al solito, nella direzione degli apici.

Tempo	Deviazioni dell'ago	Forze t. e. m.	Temperature	Intervallo fra lo zero e l'apice		Rotazione del P. A.
				sinistro	destro	
0 minuti . . .	0	0	$0^\circ$	7,5	8	0
2 " . . .	266	3569,5	— $78^\circ \frac{2}{3}$			
5 " . . .	306	4106,3	— 88	5	5,5	
7 " . . .	481	6454,7	— $151 \frac{1}{2}$	2,5	3,5	
7 " . . .	536	7192,8	— $173 \frac{1}{2}$			
8 " . . .	521	6991,5	— $167 \frac{1}{2}$	2	2,5	
9 " . . .	476	6387,6	— $149 \frac{2}{3}$	1,5	2	
10 " . . .	476	"	"	0	1	
11 " . . .	466	6253,4	— $145 \frac{2}{3}$	0,5	0,8	$36^\circ - 42^\circ$
12 " . . .	456	6119,2	— $141 \frac{2}{3}$	1	1,5	
13 " . . .	436	5850,8	— $134 \frac{1}{2}$			
14 " . . .	416	5582,4	— $126 \frac{2}{3}$	3	3,5	
16 " . . .	416	"	"	3,5	4	
21 " . . .	391	5247	— $117 \frac{2}{3}$	4	5	$28' (?)$

L'aria liquida versata in principio, per la rapida evaporazione non arriva a coprir la lastra di rame; dopo 7 minuti, versando nuova aria liquida, la lastra rimane 2 mm. sotto al livello dell'aria.

In questa esperienza è evidente la tendenza al parallelismo fra il piano assiale e lo spigolo  $[010:001]$ , perchè l'angolo di rotazione del piano assiale è di circa  $39^\circ$ , come era inizialmente l'angolo  $U$ . Osservando poi che anche l'angolo  $E$  è variato, proprio come l'angolo  $U$ , da  $39^\circ$  a  $0^\circ$ , acquista probabilità l'ipotesi fatta nella 2<sup>a</sup> esperienza coll'anidride carbonica, che cioè l'angolo degli assi ottici diminuisca in relazione coll'angolo di rotazione del piano assiale.

2<sup>a</sup> esperienza. La lamina di sfaldatura presenta, ma non completamente estesi, tutti i settori, che numererò, come ho fatto nella 3<sup>a</sup> esperienza coll'anidride carbonica. Prima di porre la lamina nel refrigerante, fu esaminata collo stauroscopio di Bertrand; e le tracce del piano assiale nelle varie zone della lamina stessa, sono rappresentate nella fig. 16, in cui le linee piene indicano in ogni loro punto la direzione delle tracce suddette: nei settori 1 si ha la solita rotazione zeolitica, meglio evidente che negli altri settori ed estendentesi fino al centro del cristallo.

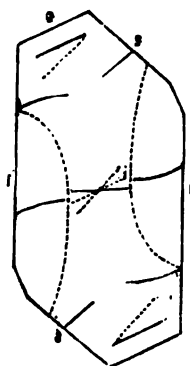


FIG. 16.

Ecco come è proceduta l'esperienza: appena cominciato il raffreddamento, è aumentato, come nella 3<sup>a</sup> esper. coll'anidr. carb., l'angolo del piano assiale su  $(001)$ , essendo il piano stesso, nell'angolo ottuso degli assi  $a$  e  $c$  pei settori 1 e nell'acuto pei settori 3; nei settori 2 il piano assiale, che da principio era parallelo a  $(001)$ , è ruotato un poco nell'angolo acuto di  $a$  e  $c$ ; nel centro della lamina invece la traccia del piano assiale si è portata parallela allo spigolo  $[010:001]$ .

Dopo 10 minuti ( $t = -110^\circ$  circa) erano spariti i confini fra i settori 1 e gli adiacenti settori 3. La regione centrale della lamina si era estesa irregolarmente e, all'estinzione, appariva come una grossa macchia nera: in seguito questa macchia si è fusa coi settori 2 e contemporaneamente si è andata restringendo; talchè dopo 14 minuti di raffreddamento, la lamina è apparsa attraversata da una stretta striscia, che correva dall'uno all'altro dei settori 2 e che si estingueva uniformemente in tutta la sua lunghezza ( $U = -21^\circ$ ); poi i settori 1, già fusi coi settori 3 adiacenti, si sono avanzati verso il centro fino a congiungersi, separando così i settori 2, dei quali anzi uno è andato scomparendo, quando è stata raggiunta la temperatura di  $-190^\circ$  (20 minuti); a questo punto i settori 1 sono separati da una linea all'incirca parallela allo spigolo  $[100:010]$  e hanno direzioni di estinzione non molto discoste da questa linea. Sulla fig. 16 le linee punteggiate mostrano le tracce del piano assiale, nei punti osservati, sul finire dell'esperienza. Questa è durata 25 minuti. Non ho seguito il fenomeno durante il ritorno alle condizioni ordinarie perchè un po' di brina, da ultimo ha cominciato a velar le lenti; ma dopo quasi due ore ho constatato che, sebbene l'aspetto della lamina fosse un po' alterato, le estinzioni eran tornate press'a poco quelle di prima.

A complemento di questa esperienza sarà utile che io riferisca come si comporta

l'heulandite dell'Elba, quando vien portata a temperature maggiori di quella del mezzo; e dirò subito che le variazioni che si manifestano a luce parallela, sono, in parte almeno, in continuazione di quelle già osservate a basse temperature. Infatti, tanto nei settori 1, che nei settori 3, durante il riscaldamento, il piano assiale va avvicinandosi sempre più al parallelismo con (001); fatto questo che sta d'accordo anche colle proprietà già ben conosciute per altre heulanditi. Nei settori 2 il piano assiale che a temperatura ordinaria è o parallelo a (001) o quasi (e in tal caso sta per lo più nell'angolo acuto degli assi  $a$  e  $c$ ), ruota in modo da portarsi nell'angolo ottuso di  $a$  e  $c$ ; ma per solito i settori stessi nel riscaldamento si riducono assai e talvolta anche scompaiono, mentre invece si vanno estendendo i settori 1 e 3. Il centro della lamina poi, a seconda dell'estensione dei settori si comporta diversamente: a volte si fonde coi settori 1 e allora l'estinzione a poco a poco diviene, per quasi tutta la lamina, parallela a (001), ad eccezione spesso di alcune areole o macchie irregolari, nel centro e al posto dei settori 2, nelle quali l'angolo  $U$  è aumentato più o meno, ma sempre positivamente. I limiti fra i singoli settori scompaiono durante il riscaldamento.

Nelle sottili lamine esterne, che posseggono le faccie naturali di (010), il piano assiale ruota positivamente; ma in queste faccie la birifrazione è sempre debolissima.

Al conoscopio molte lamine danno immagini così confuse, appena si riscaldano, che non è possibile fare osservazioni sicure; la dispersione degli assi aumenta straordinariamente e la figura diviene spesso irregolarissima: volendo buone immagini è conveniente ricorrere alle lamine che posseggono le faccie naturali di {010}. Una di tali lamine, che a temperatura ambiente ( $13^\circ$ ) presentava una figura di interferenza con aspetto rombico e con angolo assiale di  $78^\circ$ , aveva il piano assiale a  $10^\circ$  circa sullo spigolo [010:001]; aumentando la temperatura in modo da raggiungere i  $150^\circ$  dopo 23 minuti di riscaldamento, l'angolo assiale si è ridotto a zero e contemporaneamente il piano assiale ha ruotato di circa  $13^\circ$ , ma in senso contrario a quello che si verifica nel raffreddamento, e cioè l'angolo  $U$  è divenuto circa  $23^\circ$ , talchè la linea del piano assiale ha preso sensibilmente la direzione delle righe di sfaldatura secondaria.

Ma, subito dopo, l'angolo degli assi ottici si è andato riaprendo in un piano perpendicolare; a  $170^\circ$  era già notevolmente aperto e poi l'iperbole è scomparsa dal campo e non è più riapparsa nemmeno durante il ritorno alla temperatura ambiente. Solo dopo alcune ore il piano assiale ha riacquisito la giacitura iniziale, ma la figura d'interferenza è rimasta sfumata e confusa.

Dunque, tanto alzando sopra zero, quanto abbassando sotto zero la temperatura, l'angolo degli assi ottici diminuisce: nel riscaldamento, raggiunta l'uniascicità, l'angolo assiale si riapre in un secondo piano ad angolo retto sul primo; quanto alle basse temperature non si può predire che cosa succederebbe se ci avvicinassimo di più allo zero assoluto. Forse si può argomentare soltanto questo, che, scomparendo ogni divisione in settori, il piano assiale tenda ad acquistare e a conservare una unica giacitura in tutte le parti del cristallo, parallelamente o quasi alle faccie di {100}.

Un carattere comune a tutte le esperienze finora descritte, consiste nella temporaneità delle variazioni ottiche: però nel ritorno alla temperatura ambiente le lamine

raffreddate riacquistano le condizioni iniziali in un tempo relativamente breve, mentre le lamine riscaldate richiedono un tempo molto maggiore. Le esperienze a basse temperature mostrano poi che, solo dopo aver raggiunto un certo abbassamento di temperatura cominciano a manifestarsi cambiamenti nell'aspetto della figura d'interferenza: specialmente la prima esperienza coll'aria liquida, che offre con molta attendibilità le temperature raggiunte dalla lamina e i corrispondenti valori dell'angolo degli assi ottici, mostra che è necessario alla lamina un certo tempo per dar luogo alle trasformazioni osservate: tanto è vero che il minimo valore dell'angolo assiale viene raggiunto quando la temperatura della lamina comincia già ad aumentare; il che fa pensare che, potendo tener più a lungo la lamina a  $-190^{\circ}$ , possa anche compiersi il completo annullamento dell'angolo assiale, senza bisogno di ricorrere a più intensi raffreddamenti.

Un'alterazione permanente subiscono le lamine di heulandite nel raffreddarsi, e basta esaminarle dopo l'esperienza per trovarle tutte screpolate e di una grande fragilità. Le screpolature seguono l'andamento delle sottili strie già esistenti e visibili a temperatura ordinaria; e il fenomeno somiglierebbe assai a quello che pure si verifica nel riscaldamento dell'heulandite, se non fosse che l'heulandite portata a basse temperature, rimane abbastanza limpida; mentre che riscaldandola diviene ben presto opaca e bianca. Questa differenza potrebbe forse dipendere dal minore intervallo di temperatura raggiunto nel raffreddamento: ma potrebbe anche rivelare un diverso modo di procedere del fenomeno nei due casi. E qui ricorderò che, sotto un certo aspetto, i fenomeni ottici che si presentano in un caso, sono come la continuazione di quelli presenti nell'altro; talchè, ad esempio, si potrebbe credere che la rotazione del piano assiale, nel passare da  $-190^{\circ}$  a  $+170^{\circ}$  C., accada in funzione della temperatura. E così pure la dispersione degli assi ottici varia colle condizioni dell'ambiente, divenendo minore per le minori, maggiore per le maggiori temperature. Ma invece è un fatto ormai dimostrato che le proprietà ottiche dell'heulandite non variano in funzione della temperatura; tanto è vero, che, come osserva il Rinne<sup>(1)</sup>, l'heulandite scaldata nell'acqua conserva inalterate le sue proprietà ottiche. Molti autori hanno studiato appunto la dipendenza fra le proprietà ottiche e l'acqua contenuta nell'heulandite e in molte altre zeoliti: l'acqua abbandona a poco a poco il minerale riscaldato e la composizione molecolare è in relazione coll'assetto cristallino corrispondente alle diverse temperature. Ma nel caso di forti raffreddamenti il fenomeno sembra più complesso; ed è molto importante lo stabilire a quali vicende vada soggetta l'acqua di costituzione esistente nell'heulandite.

Non si può escludere che una parte almeno di questa acqua possa eliminarsi per evaporazione, pensando che l'ambiente in cui viene a trovarsi il minerale raffreddato è quasi perfettamente secco e che, d'altra parte, le proprietà osmotiche di cui in generale son dotate le zeoliti, come ha brillantemente dimostrato Giorgio Friedel<sup>(2)</sup>, possono favorire l'evaporazione stessa.

(<sup>1</sup>) Rinne, *Epistilbit und Heulandit*. N. Jahrb., 1887, II, pag. 34.

(<sup>2</sup>) Bull. Soc. Franc., 1896, pag. 94; 1898, pag. 5.

Ma l'heulandite dell'Elba, secondo l'analisi che ne ha dato il prof. Grattarola<sup>(1)</sup>, contiene il 16,80 % d'acqua e non si può credere che tutta questa acqua possa evaporare durante il raffreddamento, riflettendo che lo stesso abbassamento di temperatura deve ostacolare l'evaporazione, in quanto che se una certa quantità d'acqua si può liberare dalle molecole, essa deve gelare rapidamente, sia che questo congelamento si compia alla superficie, oppure nell'interno della lamina. E qui bisogna ricordare che le variazioni osservate coll'apparecchio polarizzante, non si compiono nei primi istanti del raffreddamento, ma cominciano anzi a manifestarsi soltanto quando la temperatura è già notevolmente bassa; ed abbiamo altresì notato il ritardo con cui rispetto a questa si verificano i cambiamenti stessi; sembra che questa sia una buona ragione per ritenere che anche nelle esperienze a bassa temperatura, la presenza dell'acqua abbia un'importanza capitale nel procedere del fenomeno.

D'altra parte è noto che l'acqua delle zeoliti non costituisce un elemento essenziale per l'edificio cristallino: la possibilità di *acqua solida* alle temperature ordinarie, come il prof. Bombicci ammette in associazioni poligeniche, nel caso nostro sembra doversi escludere; l'acqua invece, come dice il Friedel, « semble imprégner le réseau comme une éponge »<sup>(2)</sup>; non è dunque impossibile che, ove questa proprietà persista anche a basse temperature, venga a stabilirsi allora, appena i legami molecolari lo permettono, una vera *cristallizzazione* d'acqua entro all'edificio cristallino dell'heulandite: conseguenza di questo fatto dovrebbe essere *un aumento di tensione*, che per altro può essere compensato in parte dalla perdita di acqua, o per evaporazione o per congelamento superficiale. La formazione di numerose screpolature sulla lamina assoggettata al raffreddamento, sembra confermare che realmente una discreta tensione si sia prodotta nel congelamento. È vero peraltro che le screpolature potrebbero anche nascere come effetto del semplice abbassamento di temperatura. E se infine si dovesse pensare che almeno una porzione di acqua potesse rimaner contenuta nelle molecole, senza gelarsi, allora sarebbe ben più importante il legame chimico fra l'acqua e gli altri componenti della molecola, di quanto generalmente non si creda.

### Heulandite di Berufford.

La complessa struttura dei cristalli dell'Elba, data anche la loro piccolezza, non offre troppa comodità nell'esame conoscopico e stauroscopico: la stessa cosa vale anche per altre heulanditi, come ad esempio, per i piccoli cristalli di Andreasberg. Ma in questi, come in quelli le lamine di sfaldatura son perfettamente contornate da buoni spigoli, ai quali è molto comodo riferire le direzioni d'estinzione. Invece le heulanditi di Berufford e di Färder, si presentano spesso in campioni assai grandi e adatti allo studio ottico, ma il più delle volte non si posson trovare in essi buoni spigoli di riferimento.

(<sup>1</sup>) Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., 1880, fasc. 2°, pag. 15.

(<sup>2</sup>) Friedel, Bull. Soc. Franc., 1896, pag. 98.

L'heulandite dell'Elba differisce sotto molti aspetti dalle heulanditi di altri giacimenti; e per quanto si riferisce a quelle di Andreasberg e di Berufjord, è molto interessante ricorrere ai pregevolissimi lavori del Rinne, che ho già avuto occasione di citare, e nei quali, fra le altre cose, è dato il quadro delle trasformazioni ottiche, subite da quelle heulanditi, nel riscaldamento fino a temperature molto elevate. È notevole la continuità colla quale in quelle trasformazioni, gli assi ottici si aprono successivamente intorno a ciascuno degli assi principali di elasticità, via via che l'acqua va abbandonando il minerale riscaldato; ed io ho voluto esaminare se la stessa continuità si mantiene anche quando il minerale passa a temperature molto inferiori allo zero. — Orbene, sperimentando sopra una lamina di Berufjord, ho constatato che anche in questa heulandite, come in quella elbana, l'angolo degli assi ottici, nel raffreddamento, diminuisce fino all'uniascietà ( $-190^{\circ}$ ), invece di continuare a crescere, come farebbero prevedere le variazioni che accadono a temperature maggiori delle ordinarie. Ciò mostra ancora una volta che la variazione della temperatura è causa dei cambiamenti ottici nell'heulandite, solo in quanto essa cambia la quantità e lo stato fisico dell'acqua contenuta.

La lamina adoperata nell'esperienza non possedeva spigoli che permettessero di conoscere l'angolo del piano assiale su (001); ma il Rinne dice che quest'angolo è di circa  $8^{\circ}$ : durante l'esperienza io ho osservato che gli apici dell'iperbole si avvicinavano, scorrendo lungo un braccio del crocifilo, senza accennare al minimo cambiamento di giacitura del piano assiale. E questo è forse un carattere differenziale fra l'heulandite islandica e quella elbana, poichè le figure d'interferenza osservate in questa si son sempre deformate, nel raffreddamento, per la rotazione del piano assiale: è vero, però, che io ho esaminato soltanto le figure date dalle porzioni centrali di ogni lamina, a motivo della piccolezza dei settori e specialmente di quelli annessi alle faccie di {001}; ma anche all'ortoscopia io ho osservato che in tutti i settori, nelle lamine dell'Elba, le direzioni d'estinzione cambiano, mentre la lamina si raffredda.

Non ho ancora fatto ricerche stauroscopiche, a basse temperature, sull'heulandite di Berufjord.

### Analcite.

Nel 1858 il Damour osservava che l'acqua perduta dall'analcite durante un riscaldamento non viene riacquistata più dal minerale, e concludeva che l'acqua deve esser legata con forte affinità all'analcite e che questa è priva delle proprietà igroscopiche proprie di tutte le altre zeoliti (<sup>1</sup>).

Nel 1896 Giorgio Friedel invece dimostrò che anche l'analcite può riprendere l'acqua perduta nel riscaldamento, pur di mantenerla al disopra di  $100^{\circ}\text{C}$ ; « au-dessous de cette température, les échanges d'eau ne se font plus entre l'air ambiant et le minéral; au-dessus il y a équilibre entre la tension de dissociation du minéral et un facteur externe qui, vraisemblablement, est la tension de l'eau dans l'air » (<sup>2</sup>).

(<sup>1</sup>) Ann. d. Chim. et Phys. 3<sup>e</sup> serie, vol. 53, p. 453.

(<sup>2</sup>) Bull. de la Soc. Fr. de Min. 1896. XIX, p. 96.

È dunque probabile che operando a temperature molto basse non accada nessuno scambio d'acqua fra il minerale e l'aria circostante, sia per la proprietà dell'analcite sotto ai 100°, sia perchè il minerale durante il raffreddamento deve esser tenuto in una cassetta chiusa e l'aria contenuta in essa depositerà ben presto il vapor d'acqua sotto forma di brina. Ma, se non cambia la quantità d'acqua contenuta nell'analcite, può cambiare nei forti raffreddamenti il suo stato fisico, almeno in quanto lo consentano i legami cui è soggetta nel reticolato cristallino del silicato; in tal caso è possibile che venga ad alterarsi in qualche modo, anche l'equilibrio del reticolato medesimo.

Io ho esaminato tre lamine d'analcite, una delle quali (A) era tagliata secondo una faccia di  $\{211\}$  da un cristallo di Montecchio Maggiore con aspetto trapezoedrico; la seconda (B) secondo (001) da un cristallo (Montecchio) in cui predominava il cubo; la terza (C) secondo (001) e pare che provenisse anche questa da un cristallo di Montecchio.

La lamina A da principio si mostrava debolmente striata e non era molto visibile la scompartizione in settori: linee di confine partivano dai punti A, B, C, dirette verso il centro della lamina (fig. 1). Ma nel raffreddarsi cominciarono ad oscurarsi i tratti periferici segnati R, R' sulla figura, e poi l'oscuramento si propagò fino al centro, divenne sempre meglio visibile e ne nacque una grossa croce nera. Contemporaneamente comparvero altre righe nere, più sottili, nel verso delle strie già esistenti sulla lamina, e tanto queste righe, quanto la croce rimanevano oscure anche ruotando la lamina nel proprio piano. La divisione in campi si mostrava sempre più debole. Nel ritorno alla temperatura ambiente la croce scomparve e l'aspetto della lamina tornò press'a poco quello di prima; però essa rimase tanto fragile, che in seguito mi si ruppe proprio in corrispondenza del braccio RR della croce scomparsa.

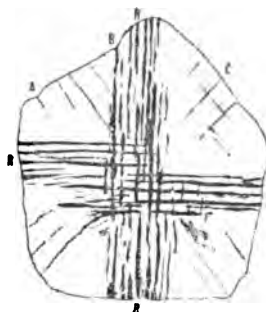


FIG. 1.

La rapidità del ritorno alle condizioni iniziali mostra evidentemente che il fenomeno non ha somiglianza colle anomalie che si presentano ad alta temperatura. Quanto alla fragilità acquistata nel raffreddamento, piuttosto che spiegarla come semplice effetto termico, mi sembra probabile che essa derivi da un aumento di tensione prodotto dall'acqua contenuta nell'analcite. Le direzioni dei bracci della croce sono le tracce, sopra la lamina, delle superficie di sfaldatura decorrenti come le faccie del cubo. La sfaldatura vien dunque a rendersi molto più manifesta a bassa temperatura. E siccome tornando a temperatura ambiente, le righe segnate nella figura 1 sono quasi tutte scomparse, mi pare che anche nel caso dell'analcite, come in quello già discusso dell'heulandite, si possa ammettere una cristallizzazione d'acqua entro al reticolato cristallino.

Come riprova che l'acqua è la vera causa del fenomeno, sarebbe interessante osservare il comportamento di un'analcite resa anidra col riscaldamento; io non ho fatto questa esperienza; ma, giacchè l'analcite disidratata ha molta somiglianza colla leucite, come il Rinne ha provato <sup>(1)</sup>, credo che non sia privo di importanza il sapere

<sup>(1)</sup> Sitzungsab. Ak. Berlin 1890, pag. 1188.



che una lamina di leucite parallela a (001), portata a  $-190^{\circ}$ , non manifestò nessun cambiamento nell'esame ortoscopico.

La lamina B||001, messa nel refrigerante, acquistò anch'essa delle righe oscure, come mostra la fig. 2; e ciò è in accordo coi risultati precedenti, essendo queste righe parallele agli spigoli del cubo e perciò alle direzioni di sfaldatura. — La lamina B, esaminata col gesso rosso di 1° ord., mostrò una diminuzione nella birifrazione durante



FIG. 2.

il raffreddamento, il che starebbe in armonia coll'affermazione di G. Friedel, che nell'analcite scaldata fortemente la birifrangenza diviene molto più grande<sup>(1)</sup>. Ma il Friedel attribuisce alla perdita d'acqua l'aumento della birifrazione; nel caso nostro invece si può forse ammettere che l'aumento di tensione prodotto dall'acqua divenuta solida, corrispondendo nell'effetto a un aumento della quantità d'acqua contenuta nell'analcite, sia la causa della diminuzione della birifrangenza.

La 3ª lamina (C) si è comportata un po' diversamente dalle altre due. Prima

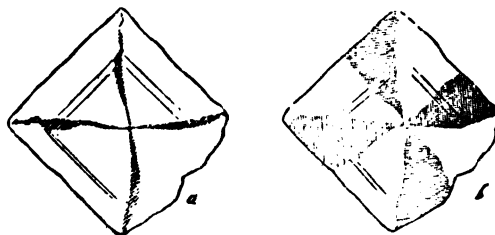


FIG. 3.

dell'esperienza essa era divisa nettamente in quattro settori, separati da linee dirette all'incirca come le diagonali della faccia di {001}; questi settori, a luce bianca e nelle direzioni più lontane dall'estinzione, apparivano tutti egualmente illuminati (fig. 3, a; nicol +); ma dopo qualche minuto di raffreddamento, si sono manifestate, accanto a ogni linea di separazione fra i settori, delle zone oscure, come mostra la fig. 3, b, le quali si sono andate sempre più oscurando, man mano che abbassava la temperatura. Queste zone poi sono andate presto riscomparendo, dopo fatto ritorno alle condizioni ambientali. — Invece durante l'esperienza, anche ruotando la lamina rispetto ai nicol, esse persistevano sempre con intensità pressochè invariata.

Ora è noto che ognuno dei quattro settori presenti in una sezione di analcite secondo (001), è a sua volta diviso secondo uno degli assi di simmetria quaternaria, in due settori che si estinguono quasi insieme: talchè, immaginando la lamina così divisa in otto settori, si potrebbe credere, a tutta prima, che fosse accaduta una rotazione nelle direzioni d'estinzione per quattro settori alternati. Ma il fatto che, ruotando la lamina, questi quattro settori restano sempre oscuri, ravvicina invece il fenomeno a quelli osservati nelle lamine precedenti. D'altra parte anche la transitorietà delle trasformazioni, concorre a far credere che anche in questa esperienza il cam-

(<sup>1</sup>) Bull. de la Soc. Fr. 1896, pag. 15 e 883.

biamento di stato dell'acqua sia la vera causa del fenomeno. Degli otto settori della lamina, quattro alternati si estinguono contemporaneamente; ed è probabile, che, come otticamente si differenziano dagli altri quattro settori, così anche la variazione di stato dell'acqua produca effetti eguali in quattro settori alternati: questi effetti, indipendenti dalla posizione della lamina rispetto ai nicol, dipendono forse dal non perfetto parallelismo delle superficie di sfaldatura colle faccie del cubo. Fra le lamelle di sfaldatura si esercita la tensione prodotta dalla solidificazione dell'acqua e gli effetti di questa azione spariscono appunto quando cessa la causa che li produce.

### Cerussite.

Una lamina di cerussite tagliata parallelamente a (001) è stata posta nel refrigerante n. 2 ad aria liquida; l'angolo assiale (luce bianca) alla temperatura di 14° C. è 18° 1/2 ( $\varphi > v$ ): dopo 4 minuti di raffreddamento, raggiunta la temperatura di — 119° C, la lamina è divenuta *uniassica*; in seguito il piano assiale si riapre ad angolo retto ( $\varphi < v$ ) e dopo 11 minuti dal principio dell'esperienza, raggiunti i — 190°, si ha  $2E = 11° 1/2$ ; dopo altri 8 minuti, la lamina che va riacquistando il calore perduto, è di nuovo uniassica, *alla stessa temperatura* di — 119°.

### Leadhillite.

Anche per questo minerale mi son dovuto limitare a fare una sola esperienza: perciò ho scelto una laminetta che non presentasse al conoscopio le solite figure incrociate dovute alla geminazione; l'ho divisa in due parti ed una di esse l'ho riscaldata per cercare la temperatura d'uniassicità, l'altra l'ho portata alla temperatura dell'aria liquida. La prima è divenuta uniassica a 129° 1/2: raggiunta l'uniassicità, come è noto, non si verificano ulteriori cambiamenti della figura d'interferenza. La seconda lamina, tenuta per 9 minuti nel refrigerante, ha raggiunto i — 190° C dopo 6 minuti di raffreddamento. L'angolo assiale che avanti l'esperienza era di 20° 1/2, dopo 4 minuti è cresciuto fino a 28° 1/4 ( $t = -112°$ ) e durante gli altri 5 minuti è rimasto invariato.

Mi pare che alla poca acqua contenuta nella leadhillite debba attribuirsi questo strano comportamento, che merita d'esser chiarito con ulteriori ricerche.

### Selenite.

Il Dufet ha mostrato (1) che l'angolo degli assi ottici della selenite varia in funzione della temperatura (fra 15° e 40° C) secondo le formule:

$$\delta A = 0,2185 t + 0,001439 t^2$$

$$\delta' A = 0,1303 t + 0,001152 t^2$$

dove  $\delta A$  e  $\delta' A$  sono i valori assoluti degli incrementi dell'angolo  $A$  per ogni asse, essendo  $2A$  l'angolo assiale nell'acqua.

(1) Bull. Soc. Fr., 1881, IV, pag. 115.

Entro i limiti di temperatura suddetti (ritenendo costante l'indice dell'acqua  $n = 1,33397 - 10^{-7} \varphi [t]$ ) si può supporre per l'angolo  $2E$  nell'aria:

$$(I) \quad \frac{\partial E}{\partial' E} = \frac{\partial A}{\partial' A} = \frac{0,2185 + 0,001439t}{0,1303 + 0,001152t}$$

$$\text{Infatti } n = \frac{\text{sen } E}{\text{sen } A} = \frac{\text{sen } (E + \partial E)}{\text{sen } (A + \partial A)}$$

e, trascurando infinitesimi superiori,

$$\partial A = \frac{\text{sen } (A + \partial A) - \text{sen } A}{\cos A}; \quad \partial E = \frac{\text{sen } (E + \partial E) - \text{sen } E}{\cos E}$$

$$\text{da cui } \partial A = \frac{\text{sen } (E + \partial E) - \text{sen } E}{n \cos A} \text{ e quindi } \frac{\partial E}{\partial A} = n \frac{\cos A}{\cos E}.$$

$$\text{Analogamente si trova } \frac{\partial' E}{\partial' A} = n \frac{\cos A}{\cos E} \text{ e perciò } \frac{\partial E}{\partial' E} = \frac{\partial A}{\partial' A}.$$

L'esperienza sembra mostrare che la formula (I) può applicarsi anche oltre i  $40^\circ$ ; a  $95^\circ \text{ C}$ , per esempio,  $2E = 39^\circ 5'$  e a  $20^\circ \text{ C}$ ,  $2E = 95^\circ 14'$  e poichè nel passaggio da  $20^\circ$  a  $95^\circ$  la mediana principale ha una dispersione (Des Cloizeaux) di  $5^\circ 38'$ , se ne deduce  $\frac{\partial E}{\partial' E} = 1,50$ . La formula (I) darebbe  $\frac{\partial E}{\partial' E} = 1,48$ .

Per ricercare come proceda il fenomeno alle più basse temperature, io ho preparato due lamine tolte dallo stesso cristallo normalmente alla sfaldatura principale e parallele rispettivamente alle faccie (100), (101); ciascuna di esse intercetta uno degli assi ottici; la lamina secondo (100) intercetta l'asse che nel variare della temperatura si muove con maggiore velocità; la normale alla lamina fa coll'asse un angolo di  $8^\circ 39'$ ; l'altro asse fa colla normale alla lamina secondo (101) un angolo di  $13^\circ 55'$ .

Ho procurato di porre le due lamine nelle identiche condizioni, adoperando per ambedue la medesima quantità di aria liquida, e nello stesso modo; ma una sola esperienza non può bastare ad assicurarmi di avere completamente raggiunto lo scopo; ecco intanto i risultati:

L'esperienza è fatta a luce rossa. La scala dell'oculare è in direzione trasversale; il ramo attraversante gli anelli, longitudinale. A luce bianca la lamina || (100) presenta forte dispersione; violetto a sinistra dell'apice per tutto il ramo; rosso a destra che sfuma in verde; durante l'esperienza non ho notato nessun cambiamento nella distribuzione dei colori.

La lamina || (101) sul finire dell'esperienza si è sfaldata in due parti per effetto del forte abbassamento di temperatura, e non ho potuto determinare l'inclinazione apparente dell'asse ottico sulla lamina a  $— 190^\circ$ .

Ore	T	Distanza dall'apice al centro	Angolo apparente dell'apice colla normale
-----	---	----------------------------------	---

Lamina ¶ (100).

10,52	21°,5	3,2 a destra	13° (L i)
10,55 1/2	— 116	0	0°
10,59	— 166,4	3 a sinistra	12°,45'
	— 190	3,5 "	16°,40'

Lamina ¶ (101).

14,41	20°	5 a sinistra	21°,30' (L i)
14,48	— 168	8,2 "	40°,20'
	— 190	Oltre il campo (?)	

All'angolo apparente di 13° che a 21°,5 C un asse ottico fa sulla 1<sup>a</sup> lamina, corrisponde un angolo vero di 8° 1/2; quando la temperatura abbassa, questi angoli vanno diminuendo fino a che l'asse diviene normale alla lamina ( $t = -116$ ), e poi vanno crescendo dall'altra parte della normale; ma contemporaneamente variano gli indici di rifrazione della sostanza, e, solo supponendo che la legge di variazione di questi segua la legge nota per le temperature superiori a zero <sup>(1)</sup>, possiamo dire che all'angolo apparente di 12° 45' ( $t = -166,4$ ) corrisponde un angolo vero di 8° 18'; ad ogni modo questo valore può differire solo per pochi primi del valore esatto.

Per la 2<sup>a</sup> lamina a 20° C abbiamo un'inclinazione apparente, col rispettivo asse di 21° 30' cui corrisponde un'inclinazione vera di 13° 55'; ed a — 163° C quella apparente di 40° 20', cui, colla solita supposizione, corrisponderà la vera di 25° 4'.

Ora è da notare che le variazioni angolari riferite per la 1<sup>a</sup> lamina, si compiono nel medesimo tempo (7 min.) che quelle riferite per la 2<sup>a</sup>; e perciò, mentre l'asse ottico più veloce ruota di 16° 48', l'altro ruota di 11° 9' e il rapporto di questi valori è = 1,529.

Le formule di Dufet danno  $\frac{\partial E}{\partial T} = 1,410$  e perciò non c'è troppo buono accordo fra i due numeri così trovati; ma si osservi che basta alterare di poco i valori messi in rapporto, perchè l'accordo divenga molto migliore, e quindi sarebbe necessario ripetere l'esperienza parecchie volte, e prendere la media dei risultati, cosa che io non ho potuto fare.

Ma una cosa da notare in questa esperienza è che la rotazione della mediana principale è molto minore di quanto era a prevedersi, giacchè, mentre nel passare da +20° a +95° C, la rotazione è di 5° 38' (Des Cloizeaux); nel passare invece da +20° a —167°, è stata di 2° 49 1/2' soltanto. Qui però, come avvertivo in principio di questo lavoro, si può dubitare che la rapidità del raffreddamento e la poca durata dell'esperienza, procurino risultati diversi da quelli che darebbe un raffredd-

<sup>(1)</sup> Dufet, Bull. Soc. Fr., 1881, pag. 191.

damento assai lento; ma bisogna tenere pure presente che la saldatura termo-elettrica è stata mantenuta sempre in contatto diretto col vetrino porta-oggetti e quindi sono assai attendibili i valori dati dal galvanometro.

L'angolo vero  $2V$ , che a  $+17^\circ \text{C}$ , secondo il v. Lang, è  $= 57^\circ 42'$  (Li), diviene a  $-167^\circ$  (luce rossa) eguale a  $85^\circ 39'$ , sempre supponendo che la variazione dell'indice medio, per grado, ( $-0,000044$ ), rimanga la stessa anche a bassa temperatura, della qual cosa spero accertarmi quanto prima con esperienze dirette. Spero anche di poter decidere se l'angolo assiale continua, anche a  $-190^\circ \text{C}$ , a presentare un massimo per la riga E dello spettro.

Mi pare che dai fenomeni osservati sulla selenite, risulti in modo evidente che l'acqua ha una funzione essenziale nella variabilità dei fenomeni ottici. Forse la conoscenza della quantità e dello stato fisico dell'acqua contenuta dalla selenite quando viene raffreddata fortemente, può spiegarci il rallentamento che allora si verifica nella rotazione dell'asse di minima elasticità.

### Anidrite.

Due lamine di anidrite portate alla temperatura dell'aria liquida e osservate una a luce convergente, l'altra a luce parallela, non hanno manifestato alcuna variazione dei loro caratteri ottici.

### Datolite.

La datolite di Serra dei Zanchetti presenta per l'angolo  $\beta$  un valore medio di  $89^\circ 48' 20''$ , come il Brugnatelli mostrò <sup>(1)</sup>; la base (orientazione di Dauber) è spesso formata più propriamente da due faccie che costituiscono uno spigolo molto ottuso ( $30'$  circa) parallelo all'unico piano di simmetria; i cristalli sono spesso sviluppati in modo da presentare delle forti distorsioni intorno all'asse  $c$ , e talvolta offrono, come quelli di altre datoliti, la particolarità di una non perfetta corrispondenza fra certi elementi a destra e a sinistra del piano di simmetria.

Ora io ho voluto esaminare il comportamento di questo silicato durante una variazione di temperatura ed ho cominciato dal fare qualche misurazione goniometrica. Già il Bodewig <sup>(2)</sup> nel 1876 fece un'esperienza per sapere come varia l'angolo  $\beta$  della datolite in funzione della temperatura e i suoi risultati furono i seguenti:

T	O P : $\infty$ P $\infty$		
20° C	89°	31'	7"
126	89	28	13
130	89	27	36
222	89	26	28

<sup>(1)</sup> Bombicci-Brugnatelli, Mem. sulla datolite, R. Acc. delle Scienze. Bologna, 24 genn. 1886.

<sup>(2)</sup> Pogg. Ann. vol. 158, pag. 230.

Egli trovò pure che nel ritorno alla temperatura ambiente si ha una variazione permanente di 1' 26".

Anch'io ho ripetuto questa esperienza sopra due cristalli di cui il 1° aveva la base pochissimo sviluppata e le faccie di (100), (201), (001) offrenti immagini belle e semplici; il 2° aveva la base assai estesa, che al goniometro dava due immagini a causa dello spigolo ottuso, parallelo al clinoasse, che, come ho già detto, divide in due parti la base.

Questo spigolo fu trovato di 0° 27' 30" alla temperatura di 17°, e di 0°,28' dopo mezz'ora di riscaldamento fino a 175° C.

Per la zona parallela all'ortoasse, il 1° cristallo mi ha dato:

T	001 : 210	001 : 100	Durata del riscaldamento
19°	45° 2' 15"	89° 50'	0 minuti
100	45 2 15	89 50	6 "
199	45 3	89 51 30	26 "
203	45 3 45	89 52	45 "
205	45 4	89 52	60 "

Mentre a 205° i riflessi delle faccie (001), (210), (100), passavano davanti al reticolo a 0°, 45° 4', 89° 52' rispettivamente, il giorno seguente all'esperienza l'impostazione giusta si aveva a 0° 1'45", 45° 4', 89° 51' 45", e perciò

1° l'angolo 100:001 non aveva subito deformazioni residue;

2° la faccia più deviata nel riscaldamento era stata la (001);

3° l'angolo 001:100 aveva variato in senso opposto a quello osservato dal Bodewig.

Il 2° cristallo mi ha dato:

T	001 : 210	001 : 100	Durata del riscaldamento
18°	44° 52' 30"	89° 40' 30"	0 minuti
110		89 42 45	20 "
130	44 55 30	89 44	40 "
130	44 55 30	89 44	55 "

Qui si osserva ancora la variazione dell'angolo 001:100 in senso contrario a quello indicato dal Bodewig.

Inoltre il giorno seguente ho trovato l'impostazione dei riflessi per le tre faccie, rispettivamente a 0° 3' 30", 44° 56' 10", 89° 44'; e ciò conferma la nessuna permanenza

delle deformazioni e mostra che la faccia dell'ortodoma conserva sempre la giacitura iniziale. Ho notato poi che la base in questa esperienza mostra i suoi riflessi contemporaneamente bisecati dal filo verticale del reticolo, tanto a temperatura ordinaria che a 130°.

Passando ora alle osservazioni ottiche, ricorderò che il Des Cloizeaux, studiando l'influenza del calore sulla datolite di Andreasberg, non osservò « aucun changement appréciable dans l'écartement des axes optiques, ni dans l'orientation de leur « bissectrice »<sup>(1)</sup>. Ciò non ostante io ho voluto fare qualche esperienza, sia riscaldando, sia raffreddando il minerale, e, poichè l'angolo vero degli assi ottici è assai grande, per le esperienze a bassa temperatura ho tagliato una lamina parallela a (201) e perciò inclinata di 7° 50' sopra uno degli assi ottici.

Questa lamina, raffreddata coll'aria liquida, mostrò un piccolo avvicinamento dell'asse ottico alla mediana principale; riscaldando poi la stessa lamina a 250°, l'asse ottico si allontanò in modo visibile dalla mediana e parve anche che accennasse ad escire dal piano di simmetria.

Per conoscere il valore dell'aumento dell'angolo assiale, ho ripetuto l'esperienza con lamine tagliate normalmente alla mediana, adoperando l'olio di vaselina per immergere e scaldare le lamine stesse. Prima però ho determinato l'indice di rifrazione dell'olio di vaselina a 15° e a 160° C e ho trovato rispettivamente  $n = 1,4983$  e  $n' = 1,4288$ . Per far l'esperienza suddetta, scaldavo l'olio fino a 165°; solo allora vi immergevo la lamina e facevo le osservazioni durante la discesa del termometro.

Una lamina tagliata dal 1° dei due cristalli di cui ho riferito le misure goniometriche, mi ha dato a 15°C,  $2H = 88^\circ 25'$ , da cui si calcola  $2V = 74^\circ 12'$ , essendo l'indice  $\beta(\text{Na})$  della datolite  $= 1,6527$  (Brugnatelli). A 160°C ho trovato  $2H' = 93^\circ 36'$ , ma a questa temperatura non è noto il valore di  $\beta$  e solo possiamo dire che  $n' \sin H' = \beta \sin V$ .

Ora se  $V$  non variasse colla temperatura, come scrisse Des Cloizeaux, e  $\beta$  neppure, sarebbe  $n \sin H = n' \sin H' = \text{costante}$ ; invece:

$$n \sin H = 0,9968 \qquad n' \sin H' = 1,0417.$$

Dunque  $\beta \sin V$  aumenta quando aumenta la temperatura.

L'esperienza poi non ha rivelato la minima deviazione del piano assiale dal piano di simmetria; ma a questo proposito io mi son domandato se non sia possibile, a qualche temperatura, che in uno stesso cristallo di datolite esistano due regioni con direzioni d'estinzione non congruenti; ed ho cercato di rispondere con ricerche stauroscopiche: ma allora la questione mi si è un po' allargata, occorre che io moltiplichi le esperienze e discuterò questi ed altri problemi in una Nota a parte.

### Brucite.

Sia scaldando, sia raffreddando fino a  $-190^\circ$  una lamina di brucite, io non ho osservato nessun cambiamento nelle costanti ottiche di questo minerale; e perciò, sebbene la brucite contenga il 30 % di acqua a temperatura ordinaria, l'acqua non

(1) Nouv. Rech. 1867, pag. 129.

subisce nemmeno nei forti raffreddamenti, trasformazioni tali da modificare l'edificio cristallino, del quale essa è parte integrante.

Però la quantità dell'acqua della brucite è variabile colla temperatura: un forte riscaldamento fa intorbidare il minerale; ma, se questo è scaldato moderatamente, tornando alle condizioni ordinarie riacquista con rapidità l'acqua perduta. Infatti una lamina, che tenuta per un'ora a 150° C, aveva perduto il 5 % del suo peso, dopo 6 o 7 minuti era tornata al peso iniziale. Quindi l'acqua esce e ritorna con grande facilità senza alterare il reticolato cristallino.

Per spiegarmi un po' meglio questo fatto, mi sono preparato 4 lamine (A, B, C, D) tolte dal medesimo campione (Texas), tutte in forma di parallelepipedo retto, e cercando di avvicinarmi nel miglior modo alle seguenti condizioni:

	Peso	Volume	Superficie	Dimensioni	
A	1 gr.	418 mm <sup>3</sup>	918 mm <sup>2</sup>	1 × 19 × 22	Faccia maggiore    sfaldat.
B	$\frac{1}{2}$ "	$\frac{418}{2} = 209$	" "	0,51 × 8,58 × 50	" " " "
C	1 "	418	$\frac{918}{2} = 459$	2,706 × 7,724 × 20	" " " "
D	1 "	"	"	" " "	" " ⊥ "

Le ho scaldate contemporaneamente, sospese nella stessa stufa, per 2 ore, fino a 160° C; e, per impedire che dopo riacquistassero l'acqua perduta, nel toglierle dalla stufa le ho sepolte subito, ognuna da sè, in cera bianca e poste in quattro vasetti con coperchio, avendo prima pesato con cura la cera e i vasetti. Il risultato dell'esperienza è stato che:

la lamina A aveva perduto gr.	0,00201
" B " " "	0,00253
" C " " "	0,00128
" D " " "	0,00177

Ho anche riscaldato nelle medesime condizioni 1 grammo di brucite in polvere, e la perdita è stata di gr. 0,0063.

Si vede perciò che la perdita dell'acqua è stata assai piccola, anche nella brucite polverizzata; questa perdita dipende prima di tutto dalla superficie, come risulta confrontando le perdite di A e C; nel riscaldamento la disidratazione comincia poi ad avvenire anche negli strati sottosuperficiali, e se la lamina è molto sottile, tutte le sue parti ben presto partecipano al fenomeno; ciò spiega il diverso comportamento delle lamine A e B. Inoltre, normalmente alle superficie di sfaldatura la perdita di acqua è maggiore che dalle superficie stesse (C e D). In una lamina normale all'asse ottico, la disidratazione avviene in modo simmetrico rispetto all'asse medesimo.



### Celestite.

Della celestite (come, pure, di tutti i minerali privi di acqua, che ho raffreddato coll'aria liquida) si può dire, che le costanti ottiche seguono una regolare variazione nel passaggio da temperature assai elevate, fino alle più basse temperature. Quindi l'angolo degli assi ottici che, secondo Des Cloizeaux, cresce nella celestite di Sicilia da  $89^{\circ} 15'$  a  $95^{\circ} 56'$  (luce rossa), mentre la temperatura cresce da  $6^{\circ} 6'$  a  $100^{\circ} 5$  C, abbassando questa fino a  $-190^{\circ}$  C, diminuisce esso pure; ed io ho trovato come valore minimo (luce rossa)  $2E = 70^{\circ} 20'$ . Anche la dispersione degli assi diminuisce colla temperatura.

Sarebbe del più grande interesse poter sapere se, continuando anche sotto i  $-190^{\circ}$  questa tendenza a diminuire, la celestite tenda a divenire uniassica nell'avvicinarsi allo zero assoluto delle temperature.

### Brookite.

Anche per questo minerale le trasformazioni ottiche che avvengono durante il raffreddamento, sono la continuazione di quelle che presenta a più elevate temperature. La lamina, tagliata secondo (100), è esaminata a nicol  $+$ , e le strie della faccia (100) sono parallele all'analizzatore. A questo è pure parallelo, alle temperature ordinarie, il piano assiale per le luci dal verde al violetto; invece pel rosso e giallo, il piano assiale è normale all'analizzatore e alle strie. A luce rossa la figura d'interferenza mostra una zona oscura centrale più estesa secondo le strie, che normalmente ad esse; a luce bianca questa zona è di colore verdognolo smorto. Mentre il minerale va raffreddandosi, la zona si va estendendo nel senso delle strie e diviene tutta verde; contemporaneamente, lungo l'altro ramo della croce si vedono avvicinarsi al centro i nodi rossi che dapprima comparivano appena alle due estremità. A luce rossa si vede che l'angolo assiale pel rosso è alquanto diminuito. A  $-190^{\circ}$  la brookite si mostra uniassica per il giallo. Ruotando la lamina di  $45^{\circ}$ , ho trovato che l'angolo assiale pel rosso è circa  $26^{\circ}$ , mentre inizialmente era di  $54^{\circ}$ . Non è dunque improbabile che raggiungendo lo zero assoluto, il piano assiale acquisti per tutte le luci la medesima giacitura, secondo (010).

### Adularia e Sanidino.

Dell'adularia del S. Gottardo ( $\rho > \nu$ ) ho da dire soltanto che l'angolo degli assi ottici, già assai grande, cresce ancora durante il raffreddamento, fino a che gli apici dell'iperbole escon fuori dal campo dell'apparecchio. Invece il sanidino dell'Eifel si è offerto ad osservazioni di una certa importanza.

Il v. Rath <sup>(1)</sup> e lo Strüver <sup>(2)</sup>, hanno mostrato che le costanti cristallografiche dei sanidini variano assai da località a località, e possono anche variare fra i campioni di un medesimo giacimento (sanidino del Lazio).

Anche le costanti ottiche sono soggette a cambiamenti notevoli; ed è noto, fra gli altri, il sanidino dell'Eifel, che è caratteristico, non soltanto per la forte varia-

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann. Bd. CXXXII, pag. 372.

<sup>(2)</sup> R. Acc. Lincei, Seduta 3, XII, 1876.

bilità nell'angolo degli assi ottici, ma anche perchè presenta ora la dispersione  $\varrho < \nu$ , ora la dispersione opposta. Se poi la temperatura non è costante, accadono cambiamenti molto notevoli di tutte le costanti ottiche del minerale; e dai lavori del Des Cloizeaux <sup>(1)</sup> e dell'Ofret <sup>(2)</sup>, risulta che gli indici di rifrazione, l'angolo e la dispersione degli assi ottici aumentano colla temperatura.

Ma è evidente che l'angolo assiale, per una data luce, aumenterà colla temperatura, quando la temperatura sia tale da avere oltrepassato, per quella luce, il punto di uniassicità. E se noi, alla temperatura ambiente, troviamo lamine di sanidino con dispersioni opposte, ciò vuol dire che il punto di uniassicità per quelle lamine è rispettivamente al disopra e al di sotto delle temperature ordinarie.

Perciò è molto utile disporre di forti raffreddamenti per studiare i sanidini che divengono uniassici sotto zero, e per confrontare le trasformazioni ottiche presentate da questi, con quelle che presentano i sanidini a più elevata temperatura di uniassicità.

Io ho esaminato due lamine limpidissime di sanidino di Eifel (provenienti dalla casa Steeg e Reuter di Homburg) che presentavano rispettivamente le dispersioni  $\varrho > \nu$  e  $\varrho < \nu$ .

L'angolo assiale nella prima lamina (A) a 20° C, è pel rosso  $2 E_r = 18^\circ, 27'$ , pel violetto  $2 E_v = 13^\circ 50'$ ; dunque  $\varrho > \nu$ .

La lamina, scaldata, diviene *uniassica* pel violetto a + 42° C, e pel rosso a + 54° C.

Scaldata fino a + 120° C, l'angolo assiale riaperto in un piano normale, diviene:  $2 E_r = 27^\circ, 15'$ ;  $2 E_v = 30^\circ 45'$ .

Verso i 130° C nella figura d'interferenza ( $\varrho < \nu$ ) si sdoppia la prima lemniscata pel violetto; raggiunti i 148°, si sdoppia la prima lemniscata pel rosso.

Raffreddata coll'aria liquida, la stessa lamina ha aumentato l'angolo assiale; e a — 190°, ho trovato  $2 E$  (luce bianca) = 48° circa.

Fra — 140° e — 150°, si sono sdoppiate prima la lemniscata pel rosso, poi quella pel violetto.

Nell'altra lamina (B) l'angolo degli assi ottici è, a 20° C,  $2 E_r = 27^\circ, 23'$ ;  $2 E_v = 30^\circ 23'$ ; quindi  $\varrho < \nu$ .

L'angolo poi aumenta colla temperatura e a + 35° si sdoppia la 1<sup>a</sup> lemniscata pel violetto; a 55° si sdoppia pel rosso. A + 216° l'angolo assiale è risultato  $2 E = 48^\circ$  circa.

Abbassando la temperatura sotto lo zero, l'angolo assiale va diminuendo ed a — 48° C diventa nullo pel rosso; a — 61° per il violetto. A — 190° l'angolo assiale è di circa  $35^\circ \frac{3}{4}$ .

Questi risultati si offrono ad alcune considerazioni. Dei due sanidini, a temperatura ordinaria, presenta maggior dispersione assiale quello che ha più elevata temperatura di uniassicità. La lamina A è uniassica verso + 48° e la lamina B lo è intorno a — 54°; l'intervallo fra queste temperature è di 102°. Se confrontiamo la serie delle trasformazioni subite dalle due lamine, troviamo la più grande rassomiglianza; anzi, la lamina A presenta gli stessi fenomeni e collo stesso ordine che la lamina B, essendo solo diverse le temperature a cui corrispondono, come risulta dal

(<sup>1</sup>) Man. Min. pag. 332 e seg.

(<sup>2</sup>) Bull. Soc. Min. XIII. 1890, pag. 636.

quadro seguente in cui  $T_A$ ,  $T_B$  sono le temperature a cui furono portate rispettivamente le lamine A e B.

$T_A$	A	B	$T_B$	$\Delta$
— 190°	2 E = 48°			
— 150°	Scissione lemnisc. viol.			
— 140°	" " rosso			
		2 E = 35° 1/4	— 190°	
+ 20	2 E <sub>r</sub> = 18° 27'; 2 E <sub>v</sub> = 13° 50'			
+ 42		2 E <sub>v</sub> = 0	— 61	103
+ 54		2 E <sub>r</sub> = 0	— 48	102
+ 120	2 E <sub>r</sub> = 27° 15'; 2 E <sub>v</sub> = 30° 45'   2 E <sub>r</sub> = 27° 23'; 2 E <sub>v</sub> = 30° 23'		+ 20	100
+ 130	Scissione lemnisc. viol.		+ 35	95
+ 148	" " rosso		+ 55	93
		2 E = 48°	+ 216	

L'ultima colonna del quadro indica la differenza  $\Delta$  fra le temperature corrispondenti nelle due lamine, e mostra un fatto notevole, che cioè  $\Delta$  varia in funzione della temperatura e decresce al crescere di questa.

Ora l'Offret, confrontando il comportamento ottico di due sanidini, uno di Duckweiler (Eifel) e l'altro di Wehr, osservava che *per lo stesso intervallo* di temperatura (da 100° a 300° C) la variazione dell'angolo assiale era molto diversa (17° e 30° risp.); nel caso nostro, nel quale le proprietà di un sanidino si riproducono nell'altro a un centinaio di gradi C, di distanza, si vede invece che *a pari intervalli* (astrazione fatta dal dislivello di 100° circa) la variazione dell'angolo assiale nei due sanidini è quasi la stessa.

La piccola variazione di  $\Delta$ , si può anche pensare che sia proprio inerente all'esistenza dello stesso dislivello  $\Delta$ ; ossia ammettendo che le trasformazioni ottiche nella lamina B si compiano in un intervallo di temperatura alquanto maggiore che nella lamina A, appunto perchè si opera a temperature più basse.

E ciò starebbe d'accordo con un altro fatto: nella lamina A la scissione del primo anello nella figura d'interferenza, durante il riscaldamento e durante il raffreddamento, non accade a distanze eguali dalla temperatura di uniassicità, ma accade circa a 71° oltre questa, e a 198° indietro a questa rispettivamente; il che sembra voler dimostrare che *le variazioni dell'angolo assiale sono tanto più lente ad accadere, quanto più scende la temperatura*. Ma solo ulteriori esperienze potranno accertare se questa affermazione sia sempre vera per tutti i sanidini, e non solo in riguardo all'angolo assiale, ma a tutte le costanti ottiche.

#### NOTA.

Per tutti i minerali, che, al variare della temperatura o anche del giacimento, possono presentare ambedue le dispersioni  $q \geq v$ , non è sufficiente esprimere il fatto mediante i simboli  $q > v$  e  $q < v$ , a meno di non accompagnare questi simboli colla

nozione delle circostanze in cui si presenta piuttosto l'una che l'altra delle due dispersioni. Ora il senso della dispersione è essenzialmente legato colla temperatura a cui il minerale si trova, ed a questa è legata pure la variazione dell'angolo degli assi ottici, variazione di cui non possiamo conoscere il *verso* a priori. Ma, se, quando la temperatura va crescendo ordinatamente, un medesimo minerale può passare dall'una all'altra dispersione assiale, una cosa, durante la trasformazione resta invariata per tutte le temperature, ed è veramente caratteristica per la sostanza, *la precedenza di un colore sugli altri*; talchè, se, per convenzione, fissiamo di considerare le variazioni ottiche durante un *aumento* di temperatura, basterà che oltre al simbolo  $\varrho \geq v$ , venga indicato se è il rosso oppure il violetto il colore pel quale una data trasformazione si compie prima.

Così ad esempio, se per il sanidino di Eifel scriviamo il simbolo:

$$\varrho \geq v'$$

questa indicazione, oltre a dirci che nel sanidino sono possibili entrambe le dispersioni, ci dice ancora che, se una lamina si presenta colla dispersione  $\varrho > v$ , l'angolo assiale deve *diminuire* al crescere della temperatura; se invece si presenta colla dispersione  $\varrho < v$ , l'angolo deve *crescere* colla temperatura; poichè, in ogni trasformazione, il violetto ( $v'$ ) ha la precedenza sul rosso.

Per la cerussite, già studiata a pag. 419, possiamo invece dare il simbolo  $\varrho' > v$ , se vogliamo riferirci alle temperature superiori a zero; se poi vogliamo comprendere anche le basse temperature, si deve scrivere  $\varrho' \geq v$ .

Anche nel caso che un minerale (di cui l'angolo assiale varia, poco o molto, colla temperatura), presenti sempre una sola e medesima dispersione, mi pare che sarebbe assai utile segnare con un accento o con un altro segno qualunque, la lettera corrispondente al colore che ha la precedenza sugli altri, quando la temperatura varia per incrementi positivi.

#### CONCLUSIONE.

In principio di questo lavoro ho fatto notare l'utilità di introdurre nelle ricerche mineralogiche l'uso di forti refrigeranti; ed ho poi riferito alcune esperienze, che, sebbene debbano considerarsi come un semplice saggio delle moltissime da eseguire in proposito, mi sembrano però adatte a fornire una prima idea dell'importanza dell'argomento.

Quelle che si riferiscono all'heulandite, analcite, leadhillite, brucite, selenite, mostrano che il metodo proposto può essere utile per lo studio dei minerali che sviluppano acqua nella calcinazione. Io ho mostrato che un forte raffreddamento può produrre un cambiamento di stato nell'acqua di cristallizzazione dell'heulandite e dell'analcite; nella leadhillite ho osservato che l'angolo degli assi ottici, durante l'abbassamento di temperatura, va crescendo fino a un certo limite, oltre il quale non varia più; nella brucite non ho riscontrato nessuna variazione dei fenomeni ottici; nella selenite ho trovato che, abbassando la temperatura fino a  $-190^\circ$ , l'angolo assiale continua a crescere, ma che la velocità con cui si spostano gli assi ottici va diminuendo, pur continuando questi a mantenersi uno più veloce dell'altro; talchè

la mediana principale si va avvicinando alla direzione del clinoasse, ma con minore velocità di quella con cui se ne allontana quando la temperatura cresce positivamente. In tutti questi fenomeni senza dubbio influiscono, non soltanto la quantità dell'acqua contenuta, ma anche il genere e l'intensità dei legami cui questa è soggetta.

Nei minerali privi d'acqua in generale ho verificato che il raffreddamento fa variare i caratteri ottici nel modo più facile a prevedersi, cioè in continuazione delle variazioni che accadono a temperature più elevate. Così la cerussite raffreddata fortemente diviene uniassica e poi gli assi ottici si riaprono in un piano normale al primitivo; il sanidino dell'Eifel segue lo stesso andamento, quando a temperatura ordinaria presenta la dispersione  $\rho < \nu$ ; quando invece presenta la dispersione opposta, la sua temperatura di uniassicità è superiore allo zero, e allora nel raffreddamento l'angolo assiale continua ad aumentare; anche nell'adularia del S. Gottardo ( $\rho > \nu$ ) l'angolo assiale aumenta; nella celestite di Sicilia invece diminuisce e diminuisce pure, molto debolmente, nella datolite di Serra Zanchetti. La brookite, che a temperatura ordinaria è uniassica per una luce fra il giallo e il verde, diviene uniassica per il giallo e tende a divenirlo anche per il rosso, talche non è difficile che, oltrepassata l'uniassicità per tutte le luci, il piano assiale tenda ad acquistare per tutte la stessa giacitura (secondo 010), mentre la temperatura si avvicina allo zero assoluto. Tutti i fenomeni ottici che si osservano nel raffreddamento dei minerali suddetti sono temporanei.

Queste esperienze invogliano a studiare il problema della variazione delle costanti ottiche in funzione della temperatura; problema il quale richiede prima di tutto che in ogni esperienza la temperatura decresca molto lentamente (e a ciò non si prestano gli apparecchi descritti in questa Memoria) e per il quale non basta l'uso del microscopio polarizzante, ma occorre anche costruire un rifrattometro, che possa funzionare al riparo dell'umidità dell'aria.

*Aggiunta sulle bozze.* Avevo già spedito a Roma questo lavoro, quando mi giunse il fascicolo n. 1 del Centralblatt f. Min. etc. di quest'anno, contenente una Noticina del prof. Rinne, intitolata: *Flüssige Luft als Erkaltungsmittel bei krystallographisch-optischen Untersuchungen.*

Ho già espresso in principio di questa Memoria i miei ringraziamenti al prof. Rinne, che fin dal 1900 ebbe la bontà di inviarmi un pezzo di heulandite di Berufjord per le mie esperienze coll'aria liquida. — Ora sono lieto di apprendere che anch'egli ha voluto fare qualche esperienza di questo genere e mi compiacio di constatare che i suoi risultati sono perfettamente concordi coi miei. — Infatti egli ha trovato che in una lamina di sanidino, durante il raffreddamento l'angolo assiale si è ridotto a zero, per riaprirsi in un piano normale, appunto come io ho mostrato che accade coi sanidini che presentano la dispersione  $\rho < \nu$ . — Egli ha osservato pure che in una lamina di selenite immersa nell'aria liquida ( $-190^\circ$ ), la direzione dell'asse di minima elasticità ruota di circa  $3^\circ$ , avvicinandosi alla direzione dello spigolo 010:101. Io ho trovato con altro metodo una rotazione di  $2^\circ 49 \frac{1}{2}'$ , nel medesimo senso, con un raffreddamento spinto a  $-167^\circ$ .

---

# Sopra una classe di equazioni a derivate parziali del second'ordine.

Memoria del Socio ULISSE DINI.

*presentata nella seduta del 2 febbraio 1902.*

1. In una Memoria pubblicata nelle Memorie della nostra Accademia ho studiato le equazioni della forma

$$(1) \quad F(z) + G_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + G_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + \dots + G_n \frac{\partial z}{\partial x_n} + Nz + H = 0,$$

dove  $F(z) = \sum A_{rs} \frac{\partial^2 z}{\partial x_r \partial x_s}$  con  $A_{rs} = A_{sr}$ , e nella quale i coefficienti dipendono soltanto da  $x_1, x_2, \dots, x_n$ .

Sotto certe condizioni fra i coefficienti  $A_{rs}$  che ivi esaminai diffusamente, e che si richiedono soltanto quando è  $n > 2$ , la equazione stessa può porsi sotto la forma

$$(2) \quad k_1 \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + k_2 \frac{\partial \theta}{\partial x_2} + \dots + k_n \frac{\partial \theta}{\partial x_n} + M\theta + \alpha_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + \alpha_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + \dots + \alpha_n \frac{\partial z}{\partial x_n} + Lz + H = 0,$$

con

$$(3) \quad \theta = a_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + \dots + a_n \frac{\partial z}{\partial x_n} + bz,$$

le  $a$  e  $k$  potendosi intendere determinate (in uno o due modi) quando si abbiano le condizioni suindicate; e le  $b$ ,  $M$  potendo essere determinate come meglio ci piacerà; e io ho studiato in modo speciale nella Memoria stessa i casi nei quali queste quantità  $b$  e  $M$  potevano determinarsi per modo che si abbia  $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_n = 0$ , e sono venuto allora a trovare che quando  $n > 2$  si richiedono anche altre condizioni speciali nelle quali figurano anche i coefficienti  $G_1, G_2, \dots, G_n$ .

In questi casi, per quelle equazioni si hanno sempre le stesse particolarità e gli stessi processi d'integrazione che si hanno per le equazioni a due sole variabili studiate dapprima da Eulero e Laplace della forma  $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} + P \frac{\partial z}{\partial x} + Q \frac{\partial z}{\partial y} + Nz = 0$ , e anzi al § 30 della stessa Memoria ho dimostrato che, quando si voglia, le equazioni

suddette possono in molti casi ridursi a queste; ma quando le ultime condizioni sopra indicate non sono tutte soddisfatte, i risultati subiscono sostanziali modificazioni.

D'altra parte col mantenere tutte queste condizioni le classi di equazioni da considerarsi vengono a subire una forte limitazione; è utile quindi fare degli studi anche pel caso che queste condizioni non siano soddisfatte, o lo siano soltanto in parte; e noi perciò faremo ora astrazione da queste condizioni, ammettendo solo che siano soddisfatte quelle per le quali la riduzione della (1) alla forma (2) è possibile.

Così però, restandovi nei processi di trasformazioni le due indeterminate  $b$  e  $M$ , potremo sempre, come già feci rilevare anche al § 12 della Memoria citata, profittarne per fare sì che nella (2) spariscano due qualsiasi dei termini  $\alpha_h \frac{\partial z}{\partial x_h}$ ,  $\alpha_i \frac{\partial z}{\partial x_i}$  corrispondenti a una coppia di variabili  $(x_h, x_i)$  per le quali la equazione data (1) non è del tipo parabolico; ma noi lasceremo questi coefficienti  $b$  e  $M$  assolutamente indeterminati, riservandoci di determinarli poi con queste o con altre condizioni come più ci sarà comodo; e giungeremo allora a risultati che mi sembrano di una certa importanza in quanto che in casi assai notevoli conducono anche a nuove classi di equazioni per le quali l'integrazione può effettuarsi.

2. Ciò premesso, indichiamo con  $\lambda, \mu, \lambda', \mu'$  altre quattro indeterminate tali che il determinante  $(\lambda\mu) = \lambda\mu' - \lambda'\mu$  non sia zero, e alle equazioni (2) e (3) sostituiamo le seguenti:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} &\lambda \left( k_1 \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + \dots + k_n \frac{\partial \theta}{\partial x_n} \right) + (\lambda M - \mu) \theta + (\lambda \alpha_1 + \mu a_1) \frac{\partial z}{\partial x_1} + \dots + \\ &\quad + (\lambda \alpha_n + \mu a_n) \frac{\partial z}{\partial x_n} + (\lambda L + \mu b) z + \lambda H = 0, \\ &\lambda' \left( k_1 \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + \dots + k_n \frac{\partial \theta}{\partial x_n} \right) + (\lambda' M - \mu') \theta + (\lambda' \alpha_1 + \mu' a_1) \frac{\partial z}{\partial x_1} + \dots + \\ &\quad + (\lambda' \alpha_n + \mu' a_n) \frac{\partial z}{\partial x_n} + (\lambda' L + \mu' b) z + \lambda' H = 0 \end{aligned} \right.$$

le quali potranno tenersi invece delle (2) e (3) perchè, sotto la fatta ipotesi che  $(\lambda\mu)$  non sia zero, da esse le (2) e (3) risulteranno sempre.

Escluderemo il caso che i valori di  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  siano tutti nulli, o risultino proporzionali ai coefficienti  $a_1, a_2, \dots, a_n$ , nel qual caso del resto chiamando  $p$  il valore comune dei rapporti  $\frac{\alpha_1}{a_1}, \frac{\alpha_2}{a_2}, \dots, \frac{\alpha_n}{a_n}$  la (2) potrebbe porsi sotto la forma

$$k_1 \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + \dots + k_n \frac{\partial \theta}{\partial x_n} + (M + p) \theta + (L - pb) z + H = 0,$$

e saremmo nel caso considerato nella Memoria precedente.

Con ciò i coefficienti  $\lambda \alpha_1 + \mu a_1, \lambda \alpha_2 + \mu a_2, \dots, \lambda \alpha_n + \mu a_n$  nella prima delle equazioni (4), e gli altri  $\lambda' \alpha_1 + \mu' a_1, \lambda' \alpha_2 + \mu' a_2, \dots, \lambda' \alpha_n + \mu' a_n$  nella seconda, non potranno evidentemente essere tutti zero, e inoltre per essere il determinante  $(\lambda\mu)$  diverso da zero, i primi degli stessi coefficienti non potranno risultare proporzionali ai secondi.

Ciò premesso, costruiamo la equazione ausiliaria

$$(5) \quad (\lambda\alpha_1 + \mu a_1) \frac{\partial u}{\partial x_1} + (\lambda\alpha_2 + \mu a_2) \frac{\partial u}{\partial x_2} + \dots + (\lambda\alpha_n + \mu a_n) \frac{\partial u}{\partial x_n} = 0,$$

che per la ipotesi fatta non potrà essere una identità, e sarà necessariamente distinta dall'altra

$$(6) \quad (\lambda'\alpha_1 + \mu'a_1) \frac{\partial u}{\partial x_1} + (\lambda'\alpha_2 + \mu'a_2) \frac{\partial u}{\partial x_2} + \dots + (\lambda'\alpha_n + \mu'a_n) \frac{\partial u}{\partial x_n} = 0;$$

e supponendo trovati  $n - 1$  integrali distinti  $u_1(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ,  $u_2(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , ...,  $u_{n-1}(x_1, x_2, \dots, x_n)$  della stessa equazione (5), facciamo nelle (4) un cambiamento di variabili prendendo per nuove variabili  $u_1, u_2, \dots, u_{n-1}, u_n$  questi integrali  $u_1, u_2, \dots, u_{n-1}$  e un'altra funzione  $u_n = u_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$  che potrà poi essere determinata come ci tornerà più comodo, ma sempre in modo che non sia un integrale della stessa equazione (5), talchè se p. es.  $\lambda\alpha_i + \mu a_i$  non sarà zero, potremo sempre, volendolo, prendere  $u_n = x_i$ .

Allora, siccome in generale per una funzione qualsiasi  $Z$  avremo colle nuove variabili

$$\frac{\partial Z}{\partial x_r} = \frac{\partial Z}{\partial u_1} \frac{\partial u_1}{\partial x_r} + \frac{\partial Z}{\partial u_2} \frac{\partial u_2}{\partial x_r} + \dots + \frac{\partial Z}{\partial u_{n-1}} \frac{\partial u_{n-1}}{\partial x_r} + \frac{\partial Z}{\partial u_n} \frac{\partial u_n}{\partial x_r},$$

se porremo per abbreviare

$$\Sigma l_r \frac{\partial Z}{\partial x_r} = l_1 \frac{\partial Z}{\partial x_1} + l_2 \frac{\partial Z}{\partial x_2} + \dots + l_n \frac{\partial Z}{\partial x_n} = [lZ],$$

avremo

$$(7) \quad \Sigma l_r \frac{\partial Z}{\partial x_r} = [lZ] = [lu_1] \frac{\partial Z}{\partial u_1} + [lu_2] \frac{\partial Z}{\partial u_2} + \dots + [lu_{n-1}] \frac{\partial Z}{\partial u_{n-1}} + [lu_n] \frac{\partial Z}{\partial u_n};$$

e quindi, in particolare, siccome per  $s = 1, 2, \dots, n - 1$  si ha  $[(\lambda\alpha + \mu a) u_s] = 0$ , mentre  $[(\lambda\alpha + \mu a) u_n]$  è diversa da zero, sarà

$$(8) \quad \Sigma (\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial Z}{\partial x_r} = p_n \frac{\partial Z}{\partial u_n}, \quad \text{o} \quad \frac{\partial Z}{\partial u_n} = \frac{[(\lambda\alpha + \mu a) Z]}{p_n},$$

quando si ponga

$$p_n = [(\lambda\alpha + \mu a) u_n].$$

Ne segue che con questo cangiamento di variabili le equazioni (4) si ridurranno alla forma seguente

$$\begin{aligned} & \lambda \left\{ [ku_1] \frac{\partial \theta}{\partial u_1} + \dots + [ku_n] \frac{\partial \theta}{\partial u_n} \right\} + (\lambda M - \mu) \theta + p_n \frac{\partial s}{\partial u_n} + (\lambda L + \mu b) s + \lambda H = 0. \\ & \lambda' \left\{ [ku_1] \frac{\partial \theta}{\partial u_1} + \dots + [ku_n] \frac{\partial \theta}{\partial u_n} \right\} + (\lambda' M - \mu') \theta + [(\lambda'\alpha + \mu'a) u_1] \frac{\partial s}{\partial u_1} + \\ & + [(\lambda'\alpha + \mu'a) u_2] \frac{\partial s}{\partial u_2} + \dots + [(\lambda'\alpha + \mu'a) u_n] \frac{\partial s}{\partial u_n} + (\lambda' L + \mu'b) s + \lambda' H = 0, \end{aligned}$$



e se porremo per abbreviare

$$(9) \quad \begin{cases} P = \lambda \Sigma[ku_s] \frac{\partial \theta}{\partial u_s} + (\lambda M - \mu) \theta = \lambda \Sigma k_s \frac{\partial \theta}{\partial x_s} + (\lambda M - \mu) \theta, \\ P' = \lambda' \Sigma[ku_s] \frac{\partial \theta}{\partial u_s} + (\lambda' M - \mu') \theta = \lambda' \Sigma k_s \frac{\partial \theta}{\partial x_s} + (\lambda' M - \mu') \theta, \\ c_s = [(\lambda' \alpha + \mu' a) u_s], \end{cases}$$

potremo scrivere le precedenti sotto la forma

$$(10) \quad \begin{cases} p_n \frac{\partial z}{\partial u_n} + (\lambda L + \mu b) z + P + \lambda H = 0, \\ c_1 \frac{\partial z}{\partial u_1} + c_2 \frac{\partial z}{\partial u_2} + \dots + c_n \frac{\partial z}{\partial u_n} + (\lambda' L + \mu' b) z + P' + \lambda' H = 0. \end{cases}$$

intendendo ora che in queste formole tutte le quantità che vi figurano siano espresse per le nuove variabili  $u_1, u_2, \dots, u_n$ ; e in esse le  $c_1, c_2, \dots, c_{n-1}$  non potranno essere tutte zero, perchè altrimenti le  $u_1, u_2, \dots, u_{n-1}$  sarebbero tutte integrali anche della equazione (6) e questa non sarebbe distinta dalla (5).

Ora la prima delle equazioni (10) ci darà subito

$$(11) \quad z = e^{-\int_{u_{n,0}}^{u_n} \frac{\lambda L + \mu b}{p_n} du_n} \left\{ - \int_{u_{n,0}}^{u_n} \frac{P + \lambda H}{p_n} e^{\int_{u_{n,0}}^{u_n} \frac{\lambda L + \mu b}{p_n} du_n} du_n + z_0 \right\},$$

essendo  $u_{n,0}$  un valore particolare di  $u_n$  scelto comunque, e  $z_0$  una funzione arbitraria di  $u_1, u_2, \dots, u_{n-1}$  che sarà il valore di  $z$  per  $u_n = u_{n,0}$ ; e se per abbreviare porremo

$$(12) \quad e^{-\int_{u_{n,0}}^{u_n} \frac{\lambda L + \mu b}{p_n} du_n} = \beta, \quad \frac{P + \lambda H}{p_n \beta} = Q, \quad - \int_{u_{n,0}}^{u_n} Q du_n + z_0 = T,$$

potremo scrivere semplicemente

$$(13) \quad z = \beta T,$$

e evidentemente le quantità  $T, \frac{\partial T}{\partial u_1}, \frac{\partial T}{\partial u_2}, \dots, \frac{\partial T}{\partial u_{n-1}}$  si ridurranno rispettivamente a  $z_0, \frac{\partial z_0}{\partial u_1}, \frac{\partial z_0}{\partial u_2}, \dots, \frac{\partial z_0}{\partial u_{n-1}}$  per  $u_n = u_{n,0}$ , e si avrà sempre  $\frac{\partial T}{\partial u_n} = -Q$ .

Sostituendo ora nella seconda delle (10) i valori di  $z$  e delle sue derivate dedotti dalla (13), otterremo la equazione

$$\left( c_1 \frac{\partial \log \beta}{\partial u_1} + c_2 \frac{\partial \log \beta}{\partial u_2} + \dots + c_n \frac{\partial \log \beta}{\partial u_n} + \lambda' L + \mu' b \right) T + \sum_1^{n-1} c_s \frac{\partial T}{\partial u_s} + \frac{P' + \lambda' H}{\beta} - c_n Q = 0$$

che quando si ponga per abbreviare

$$(14) \quad c_0 = c_1 \frac{\partial \log \beta}{\partial u_1} + c_2 \frac{\partial \log \beta}{\partial u_2} + \dots + c_n \frac{\partial \log \beta}{\partial u_n} + \lambda' L + \mu' b,$$

potrà scriversi semplicemente

$$(15) \quad c_0 T + \sum_1^{n-1} c_s \frac{\partial T}{\partial u_s} + \frac{P' + \lambda' H}{\beta} - c_n Q = 0;$$

e questa, col farvi  $u_n = u_{n,0}$  ci mostrerà subito intanto che fra i valori iniziali di  $z$  e  $\theta$  e delle loro derivate prime dovrà verificarsi la condizione

$$(16) \quad c_{0,0} z_0 + \sum_1^{n-1} c_{s,0} \frac{\partial z_0}{\partial u_s} + \left( \frac{P' + \lambda' H}{\beta} \right)_0 - c_{n,0} Q_0 = 0,$$

nella quale gli indici *zero* che abbiamo aggiunto indicano che s'intende fatto  $u_n = u_{n,0}$  nelle quantità corrispondenti.

3. L'equazione (15) che abbiamo trovato contiene d'incognite soltanto la funzione  $\theta$ , ma poichè questa compare anche sotto gl'integrali relativi alla variabile  $u_n$  che figurano in  $T$  e nelle varie sue derivate  $\frac{\partial T}{\partial u_s}$  per  $s = 1, 2, \dots, n-1$ ,

converrà fare sparire queste  $n$  quantità  $T$  e  $\frac{\partial T}{\partial u_s}$  se si vuole avere una equazione a derivate parziali in  $\theta$  della forma ordinaria.

Un processo semplice per giungere a questo può essere il seguente.

Osserviamo che, secondo quanto si disse sopra, una almeno delle quantità  $c_1, c_2, \dots, c_{n-1}$  dovrà essere diversa da zero, e se si suppone che una di queste sia p. es. la  $c_i$ , la (15) potrà scriversi sotto la forma

$$\sum_0^{n-1} \frac{c_s}{c_i} \frac{\partial T}{\partial u_s} + \frac{\Theta_1}{c_i} = 0,$$

quando s'intenda per analogia che  $\frac{\partial T}{\partial u_0}$  rappresenti  $T$ , e sia posto

$$\Theta_1 = \frac{P' + \lambda' H}{\beta} - c_n Q,$$

con che  $\Theta_1$  sarà una ordinaria espressione a derivate parziali in  $\theta$  lineare e del prim'ordine.

Facendo ora una prima derivazione di questa equazione rispetto a  $u_n$ , si giunge subito a un'altra equazione

$$\sum_0^{n-1} (i) \left( \frac{c_s}{c_i} \right)' \frac{\partial T}{\partial u_s} + \Theta_2 = 0$$

dove con  $\left( \frac{c_s}{c_i} \right)'$  s'intende indicata la derivata di  $\frac{c_s}{c_i}$  rispetto a  $u_n$ , con  $\Theta_2$  indichiamo la espressione a derivate parziali lineare e del second'ordine in  $\theta$  data dalla formola

$$\Theta_2 = \frac{\partial \Theta_1}{\partial u_n} - \sum_0^{n-1} \frac{c_s}{c_i} \frac{\partial Q}{\partial u_s},$$

nella quale s'intende che  $\frac{\partial Q}{\partial u_0}$  rappresenti  $Q$ , e col segno  $(i)$  posto al  $\Sigma$  indichiamo

che ora nella somma manca il termine corrispondente a  $s=i$  per modo che nella equazione stessa manca già intanto una delle quantità  $T$  e  $\frac{\partial T}{\partial u_s}$ , cioè la  $\frac{\partial T}{\partial u_i}$ .

Ora se le quantità  $\left(\frac{c_0}{c_i}\right)', \left(\frac{c_1}{c_i}\right)', \left(\frac{c_2}{c_i}\right)', \dots, \left(\frac{c_{i-1}}{c_i}\right)', \left(\frac{c_{i+1}}{c_i}\right)', \dots, \left(\frac{c_{n-1}}{c_i}\right)'$  saranno tutte zero, o in altri termini se le quantità  $\frac{c_0}{c_i}, \frac{c_1}{c_i}, \frac{c_2}{c_i}, \dots, \frac{c_{i-1}}{c_i}, \frac{c_{i+1}}{c_i}, \dots, \frac{c_{n-1}}{c_i}$  saranno tutte indipendenti da  $u_n$ , non solo la  $\frac{\partial T}{\partial u_i}$ , ma tutte le quantità  $T$  e  $\frac{\partial T}{\partial u_s}$  per  $s=1, 2 \dots n-1$  verranno a mancare, e quindi in tal caso saremo già giunti senz'altro alla equazione cercata a derivate parziali in  $\theta$  che sarà la  $\Theta_s = 0$ , e sarà lineare e del second'ordine.

Se poi le stesse quantità  $\left(\frac{c_0}{c_i}\right)'$  non saranno tutte zero, e p. es. la  $\left(\frac{c_k}{c_i}\right)'$  sarà diversa da zero, allora ponendo per abbreviare  $\left(\frac{c_s}{c_i}\right)' = \gamma_s$ , e dividendo la equazione precedente per  $\gamma_k$ , basterà derivarla nuovamente rispetto a  $u_n$  per giungere alla nuova equazione

$$\sum_0^{n-1} (i, k) \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_k}\right)' \frac{\partial T}{\partial u_s} + \Theta_s = 0,$$

nella quale  $\Theta_s$  rappresenta la espressione a derivate parziali lineare e del terz'ordine in  $\theta$  data dalla formola

$$\Theta_s = \frac{\partial \Theta_s}{\partial u_n} - \sum_0^{n-1} (i) \frac{\gamma_s}{\gamma_k} \frac{\partial Q}{\partial u_s},$$

e il segno  $(i, k)$  posto al  $\Sigma$  indica che ora mancano i termini corrispondenti a  $s=i$ , e  $s=k$ , per modo che saremo giunti ora a una equazione nella quale delle quantità  $T$ ,  $\frac{\partial T}{\partial u_s}$  ( $s=1, 2, \dots, n-1$ ) ne mancheranno almeno due, cioè la  $\frac{\partial T}{\partial u_i}$  e  $\frac{\partial T}{\partial u_k}$  intendendo che se fosse  $k=0$  con  $\frac{\partial T}{\partial u_0}$  s'intenderebbe di rappresentare  $T$ ; e oltre a queste evidentemente in casi particolari potranno mancare anche altre; e anche verranno a mancare tutte, per modo che allora sarà già trovata la equazione richiesta in  $\theta$ , e sarà la  $\Theta_s = 0$  che è lineare e del terz'ordine, quando pei varî valori  $0, 1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, k-1, k+1, \dots, n-1$  di  $s$  le  $\left(\frac{\gamma_s}{\gamma_k}\right)'$  saranno tutte zero, o in altri termini quando le  $\frac{\gamma_s}{\gamma_k}$  saranno tutte indipendenti da  $u_n$ .

Se poi una almeno della stessa quantità  $\left(\frac{\gamma_s}{\gamma_k}\right)'$ , per es. la  $\left(\frac{\gamma_l}{\gamma_k}\right)'$ , non sarà zero, allora applicando ancora il processo precedente col porre cioè  $\left(\frac{\gamma_s}{\gamma_k}\right)' = \delta_s$ , e derivando rispetto a  $u_n$  dopo avere divisa l'equazione per  $\delta_l$ , si farà sparire anche la  $\left(\frac{\partial T}{\partial u_l}\right)$ ,

e così continuando si vede che, dopo  $n$  al più di queste successive operazioni di divisione e derivazione rispetto a  $u_n$ , si giungerà a una equazione  $\Theta_{n+1} = 0$  che sarà a derivate parziali in  $\theta$  lineare e dell'ordine  $n + 1$ , e sarà la equazione cercata.

Nei casi particolari poi s'intende che alla equazione cercata spesso si potrà giungere anche con un numero minore delle operazioni indicate, potendo darsi che alcuni dei successivi coefficienti di  $T$  e delle derivate  $\frac{\partial T}{\partial u_s}$ , e talvolta anche tutti, vengano di suo uguali a zero, come del resto già accennammo sopra.

È poi da notare che ove la equazione finale in  $\theta$   $\Theta_{h+1} = 0$  con  $h \leq n$  riesca tale da potersi integrare, indicando in generale con  $(\Theta)_p$  il valore di  $\Theta_p$  per  $u_n = u_{n,0}$ , e con  $(T)_p$  i valori che prendono le altre parti delle equazioni ottenute quando a  $T$  si sostituisce  $z_0$  e a  $u_n$  si sostituisce  $u_{n,0}$ , le formole seguenti

$$(T)_1 + (\Theta)_1 = 0, (T)_2 + (\Theta)_2 = 0, \dots (T)_h + (\Theta)_h = 0,$$

la prima delle quali non è che la (16), serviranno a determinare le funzioni arbitrarie portate dalla integrazione della equazione  $\Theta_{h+1} = 0$  in modo da rendere soddisfatta anche la equazione primitiva (15).

4. Senza poi ricorrere al processo ora indicato, che del resto è semplicissimo, potremo anche partire senz'altro dalla equazione (15), cioè dalla seguente

$$\sum_0^{n-1} c_s \frac{\partial T}{\partial u_s} + \Theta_1 = 0,$$

ove al solito per analogia s'intende scritto  $\frac{\partial T}{\partial u_0}$  al posto di  $T$ , e derivarla successivamente.

Otterremo allora le equazioni successive

$$\begin{aligned} \sum_0^{n-1} c'_s \frac{\partial T}{\partial u_s} + \bar{\Theta}_2 &= 0, \\ \sum_0^{n-1} c''_s \frac{\partial T}{\partial u_s} + \bar{\Theta}_3 &= 0, \\ &\dots \dots \dots \\ \sum_0^{n-1} c^{(h)}_s \frac{\partial T}{\partial u_s} + \bar{\Theta}_{h+1} &= 0, \end{aligned}$$

essendo in generale  $\bar{\Theta}_{r+1} = \frac{\partial \bar{\Theta}_r}{\partial u_n} - \sum_0^{n-1} c^{(r-1)}_s \frac{\partial Q}{\partial u_s}$ , con  $\bar{\Theta}_1 = \Theta_1$ , e  $\frac{\partial Q_0}{\partial u_0} = Q$ ; e se per un certo valore di  $h$  potremo determinare  $h + 1$  quantità  $g_0, g_1, \dots, g_h$  tali che si abbiano le  $n$  equazioni

$$g_0 c_s + g_1 c'_s + g_2 c''_s + \dots + g_h c^{(h)}_s = 0$$

pei varî valori  $0, 1, 2, \dots, n - 1$  di  $s$ , la equazione cercata sarà la seguente

$$g_0 \bar{\Theta}_1 + g_1 \bar{\Theta}_2 + \dots + g_h \bar{\Theta}_{h+1} = 0.$$

Queste quantità  $g_0, g_1, g_2, \dots, g_h$  esisteranno sempre, se non altro per  $h = n$ , perchè allora basterà prendere per esse gli elementi reciproci di quelli dell'ultima colonna nel determinante

$$\begin{vmatrix} c_0 & c_1 & c_2 & \dots & c_{n-1} & 1 \\ c'_0 & c'_1 & c'_2 & \dots & c'_{n-1} & 1 \\ c''_0 & c''_1 & c''_2 & \dots & c''_{n-1} & 1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ c^{(n)}_0 & c^{(n)}_1 & c^{(n)}_2 & \dots & c^{(n)}_{n-1} & 1 \end{vmatrix},$$

ma s'intende che nei casi particolari potranno spesso trovarsi anche per  $h < n$ .

5. Fermandoci ora, per fissare le idee, più specialmente sul processo del § 3, osserviamo che quando per la equazione data (1) non riescano applicabili i processi d'integrazione dei quali trattai nella Memoria citata in principio, sia perchè non riesca possibile di trovare un sistema di valori per  $b$  e  $M$  che coi valori delle  $k$  e  $a$  prescelti rendano zero tutte le  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ , sia perchè, quand'anche questo possa farsi, non si trovi poi zero il valore corrispondente di  $L$  e o non si voglia o non si possano applicare le trasformazioni successive, allora si potrà vedere se, scegliendo ove occorra convenientemente i valori di  $b$  e  $M$ , e in modo per prima cosa che non ne risulti  $\frac{\alpha_1}{a_1} = \frac{\alpha_2}{a_2} = \dots = \frac{\alpha_n}{a_n}$ , la equazione finale  $\Theta_{h+1} = 0$  alla quale si giungerà possa in qualche modo essere integrata colle nuove variabili  $u_1, u_2, \dots, u_n$ , o tornando a introdurre le vecchie variabili  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ; perchè se questa integrazione riuscirà, trovato il  $\theta$  da questa equazione, e introdotte di nuovo, ove occorra, le variabili  $u_1, u_2, \dots, u_n$ , si avrà poi  $z$  con sole quadrature dalla formola (11) nella quale  $z_0$  e le funzioni arbitrarie che compariranno in  $\theta$  si determineranno poi, in quanto occorrerà, per mezzo della equazione (16) e delle altre alle quali accennai in fine del § 3.

Inversamente poi, quando coi processi della Memoria citata, o con altri, si giunga a trovare l'integrale  $z$  della equazione data (1), allora per mezzo della (3) si verrà a conoscere subito il  $\theta$  corrispondente ai valori scelti per le  $a_1, a_2, \dots, a_n$ , e ai valori delle  $b$  e  $M$ , che potranno anche essere stati scelti in modo da far sì che restino soddisfatte certe condizioni speciali determinate, e questo valore di  $\theta$  sarà un integrale della equazione corrispondente  $\Theta_{h+1} = 0$ , e talvolta corrisponderà anche o condurrà facilmente al suo integrale generale; quindi evidentemente gioverà sempre considerare tanto la equazione (1) quanto l'altra  $\Theta_{h+1} = 0$  che da questa si deduce con facilità, perchè l'integrazione con un processo qualsiasi di una di queste due equazioni porterà alla conoscenza di un integrale dell'altra, che in molti casi sarà il suo integrale generale, e in particolare lo sarà sempre nel caso di  $h = 1$ , perchè allora fra le funzioni arbitrarie che figurano nelle nostre formole non si avrà che una condizione che sarà la condizione (16).

6. Il caso di  $h = 1$  cui ora abbiamo accennato è il più interessante di tutti, e a questo d'ora innanzi rivolgeremo più specialmente i nostri studi.

Esso del resto non è che quello del quale parlammo al § 3 in cui gli  $n-1$  rapporti

$$(17) \quad \frac{c_0}{c_i}, \frac{c_1}{c_i}, \frac{c_2}{c_i}, \dots, \frac{c_{i-1}}{c_i}, \frac{c_{i+1}}{c_i}, \dots, \frac{c_{n-1}}{c_i}$$

sono indipendenti da  $u_n$ , con che la equazione  $\Theta_i = 0$  in  $\theta$  viene ad essere la seguente:

$$(18) \quad \frac{\partial}{\partial u_n} \left( \frac{P' + \lambda' H}{\beta c_i} \right) - \left( \frac{c_0}{c_i} + \frac{\partial \frac{c_n}{c_i}}{\partial u_n} \right) Q - \sum \frac{c_s}{c_i} \frac{\partial Q}{\partial u_s} = 0;$$

nella quale la somma  $\sum$  ora, come sempre quando non ha i segni di limitazione, s'intende estesa da 1 ad  $n$ ; e evidentemente la indicata condizione rispetto agli  $n-1$  rapporti (17) porta a dire che i rapporti stessi, ridotti funzioni delle prime variabili  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , devono essere integrali della equazione (5).

D'altra parte, essendo per la (14)

$$\frac{c_0}{c_i} = \sum \frac{c_r}{c_i} \frac{\partial \log \beta}{\partial u_r} + \frac{\lambda' L + \mu' b}{c_i},$$

e  $\frac{c_0}{c_i}, \frac{c_1}{c_i}, \frac{c_2}{c_i}, \dots, \frac{c_{n-1}}{c_i}$  dovendo ora per le condizioni anzidette essere indipendenti da  $u_n$ ,

si vede che alla condizione relativa alla  $\frac{c_0}{c_i}$  potrà sostituirsi l'altra

$$\sum \frac{c_r}{c_i} \frac{\partial^2 \log \beta}{\partial u_r \partial u_n} + \frac{\partial}{\partial u_n} \left( \frac{\lambda' L + \mu' b}{c_i} \right) + \frac{\partial \log \beta}{\partial u_n} \frac{\partial \frac{c_n}{c_i}}{\partial u_n} = 0,$$

la quale per essere  $\log \beta = - \int_{u_{n,0}}^{u_n} \frac{\lambda L + \mu b}{p_n} du_n$  potrà scriversi anche

$$(19) \quad - \sum \frac{c_r}{c_i} \frac{\partial}{\partial u_r} \left( \frac{\lambda L + \mu b}{p_n} \right) + \frac{\partial}{\partial u_n} \left( \frac{\lambda' L + \mu' b}{c_i} \right) - \frac{\lambda L + \mu b}{p_n} \frac{\partial \frac{c_n}{c_i}}{\partial u_n} = 0,$$

e valendosi delle (7) e (8) per riportarla alle variabili  $x_1, x_2, \dots, x_n$  si ridurrà alla forma

$$\begin{aligned} & - p_n \sum (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial}{\partial x_r} \left( \frac{\lambda L + \mu b}{p_n} \right) + c_i \sum (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial}{\partial x_r} \left( \frac{\lambda' L + \mu' b}{c_i} \right) - \\ & - c_i \frac{\lambda L + \mu b}{p_n} \sum (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial \frac{c_n}{c_i}}{\partial x_r} = 0, \end{aligned}$$

o anche

$$(20) \quad \sum \alpha_r \frac{\partial L}{\partial x_r} - \sum \alpha_r \frac{\partial b}{\partial x_r} - \lambda_i L - \mu_i b = 0,$$

quando si ponga per abbreviare:

$$(21) \quad \begin{cases} \lambda_i = \frac{1}{(\lambda \mu)} \left\{ c_i \sum (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \left( \frac{\partial \frac{\lambda'}{c_i}}{\partial x_r} - \frac{\lambda}{p_n} \frac{\partial \frac{c_n}{c_i}}{\partial x_r} \right) - p_n \sum (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial \frac{\lambda}{p_n}}{\partial x_r} \right\}, \\ \mu_i = \frac{1}{(\lambda \mu)} \left\{ c_i \sum (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \left( \frac{\partial \frac{\mu'}{c_i}}{\partial x_r} - \frac{\mu}{p_n} \frac{\partial \frac{c_n}{c_i}}{\partial x_r} \right) - p_n \sum (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial \frac{\mu}{p_n}}{\partial x_r} \right\}, \end{cases}$$

con  $(\lambda\mu) = \lambda\mu' - \lambda'\mu$ , e intendendo che insieme a questa condizione (20) siano soddisfatte le altre  $n - 2$  sopra indicate pei rapporti

$$(22) \quad \frac{c_1}{c_i}, \frac{c_2}{c_i}, \dots, \frac{c_{i-1}}{c_i}, \frac{c_{i+1}}{c_i}, \dots, \frac{c_{n-1}}{c_i},$$

cioè che questi rapporti

$$\frac{c_s}{c_i} = \frac{1}{c_i} \sum (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial u_s}{\partial x_r} = \frac{\sum (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial u_s}{\partial x_r}}{\sum (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial u_i}{\partial x_r}},$$

per  $s = 1, 2, \dots, i - 1, i + 1, \dots, n - 1$  siano integrali della equazione (5).

7. Fermandoci ora su questa particolarità degli  $n - 2$  rapporti (22) per  $n > 2$ , osserviamo che dovrà essere

$$(23) \quad \sum_r (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial}{\partial x_r} \sum_h (\lambda' \alpha_h + \mu' a_h) \frac{\partial u_s}{\partial x_h} - \sum_h (\lambda' \alpha_h + \mu' a_h) \frac{\partial u_s}{\partial x_h} \sum_r (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial \log c_i}{\partial x_r} = 0$$

per  $s = 1, 2, \dots, n - 1$ , non escluso evidentemente  $s = i$ , nel qual caso si riduce a una identità, e con che può anche ammettersi che sia  $n = 2$ ; e il primo termine di questa formola si potrà scrivere sotto la forma

$$\sum_{r,h} (\lambda \alpha_r + \mu a_r) (\lambda' \alpha_h + \mu' a_h) \frac{\partial^2 u_s}{\partial x_r \partial x_h} + \sum_{r,h} (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial u_s}{\partial x_h} \frac{\partial (\lambda' \alpha_h + \mu' a_h)}{\partial x_h}.$$

Ma avendosi sempre, per  $s$  diverso da  $n$ ,  $\sum_r (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial u_s}{\partial x_r} = 0$ , sarà

$$\sum_r (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial^2 u_s}{\partial x_r \partial x_h} + \sum_r \frac{\partial u_s}{\partial x_r} \frac{\partial (\lambda \alpha_r + \mu a_r)}{\partial x_h} = 0,$$

e per questa il primo termine dell'ultima espressione potrà scriversi

$$\begin{aligned} - \sum_h (\lambda' \alpha_h + \mu' a_h) \sum_r \frac{\partial u_s}{\partial x_r} \frac{\partial (\lambda \alpha_r + \mu a_r)}{\partial x_h} &= - \sum_r (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \sum_h \frac{\partial u_s}{\partial x_h} \frac{\partial (\lambda \alpha_h + \mu a_h)}{\partial x_r} = \\ &= - \sum_{r,h} (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial u_s}{\partial x_h} \frac{\partial (\lambda \alpha_h + \mu a_h)}{\partial x_r}, \end{aligned}$$

quindi la intera espressione precedente potrà porsi sotto la forma

$$- \sum_h \sum_r \left[ (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial (\lambda \alpha_h + \mu a_h)}{\partial x_r} - (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial (\lambda' \alpha_h + \mu' a_h)}{\partial x_r} \right] \frac{\partial u_s}{\partial x_h},$$

e la (23) diverrà

$$\begin{aligned} \sum_h \left\{ \sum_r \left[ (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial (\lambda \alpha_h + \mu a_h)}{\partial x_r} - (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial (\lambda' \alpha_h + \mu' a_h)}{\partial x_r} \right] + \right. \\ \left. + (\lambda' \alpha_h + \mu' a_h) (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial \log c_i}{\partial x_r} \right\} \frac{\partial u_s}{\partial x_h} = 0, \end{aligned}$$

per ogni valore  $1, 2, \dots, n - 1$  di  $s$ , non escluso il valore  $s = i$ .

Segue di qui che la equazione che si ha da questa cambiandovi  $u$ , in  $u$  ha tutti gli integrali  $u_1, u_2, \dots u_{n-1}$  della (5) e non ne differirà perciò altro che per un fattore  $\omega$  indipendente da  $s$  e da  $h$ ; dunque dovremo avere evidentemente per  $h=1, 2, \dots n$

$$(24) \quad \Sigma_r \left[ (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial(\lambda \alpha_h + \mu a_h)}{\partial x_r} - (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial(\lambda' \alpha_h + \mu' a_h)}{\partial x_r} \right] = \\ = \omega(\lambda \alpha_h + \mu a_h) + \Omega(\lambda' \alpha_h + \mu' a_h),$$

quando si ponga  $\Omega = - \Sigma_r (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial \log c_i}{\partial x_r}$ ; e poichè per  $n > 2$  questa è la condizione perchè le due equazioni

$$(25) \quad \Sigma (\lambda \alpha_h + \mu a_h) \frac{\partial u}{\partial x_h} = 0, \quad \Sigma (\lambda' \alpha_h + \mu' a_h) \frac{\partial u}{\partial x_h} = 0,$$

che sono supposte distinte fra loro, costituiscano un sistema completo, ne segue che queste per  $n > 2$  dovranno avere  $n - 2$  integrali comuni, mentre per  $n = 2$ , come già abbiamo ammesso, non devono averne nessuno; e evidentemente siccome il determinante  $(\lambda \mu)$  è diverso da zero, altrettanto dovrà avvenire delle due

$$(26) \quad \Sigma \alpha_h \frac{\partial u}{\partial x_h} = 0, \quad \Sigma a_h \frac{\partial u}{\partial x_h} = 0,$$

e viceversa, e dovremo avere le condizioni

$$(27) \quad \Sigma \left( a_r \frac{\partial \alpha_h}{\partial x_r} - \alpha_r \frac{\partial a_h}{\partial x_r} \right) = l \alpha_h + m a_h,$$

per  $h = 1, 2, \dots n$ , e con  $l$  e  $m$  indipendenti da  $h$ ; e queste condizioni sussisteranno anche per  $n = 2$  quando, come appunto allora supponesi,  $a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2$  non sia zero, perchè allora evidentemente vi saranno sempre valori speciali di  $l$  e  $m$  che le soddisfano.

8. Inversamente ammettiamo ora che le equazioni (26), o (25) (il che è lo stesso) costituiscano un sistema completo; allora sarà facile vedere che se s'intende sempre che per  $u_1, u_2, \dots u_{n-1}$  siano scelti  $n - 1$  integrali distinti della prima delle (25) e che  $u_i$  non sia un integrale della seconda, i rapporti (22) saranno anch'essi integrali della prima delle (25), e quindi si esprimeranno per  $u_1, u_2, \dots u_{n-1}$  soltanto.

Si osservi infatti che quando le equazioni (25) costituiscono un sistema completo, si avranno necessariamente  $n$  equazioni della forma della (24) corrispondenti a tutti i valori  $1, 2, \dots n$  di  $h$  e per valori adattati di  $\omega$  e  $\Omega$  indipendenti da  $h$ ; e quindi se per le  $u_1, u_2, \dots u_{n-1}$  saranno presi  $n - 1$  integrali della prima delle (25), moltiplicando la equazione (24) per  $\frac{\partial u_s}{\partial x_h}$  essendo  $s$  uno qualunque dei numeri  $1, 2, \dots n - 1$ , e sommando poi le  $n$  equazioni che se ne deducono col farvi  $h = 1, 2, \dots n$  otterremo l'altra

$$\Sigma_{h,r} \left[ (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial(\lambda \alpha_h + \mu a_h)}{\partial x_r} - (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial(\lambda' \alpha_h + \mu' a_h)}{\partial x_r} \right] \frac{\partial u_s}{\partial x_h} = \Omega c_s;$$



e ora, poichè si hanno le due

$$\Sigma_h(\lambda\alpha_h + \mu a_h) \frac{\partial u_s}{\partial x_h} = 0, \quad \Sigma_h(\lambda'\alpha_h + \mu'a_h) \frac{\partial u_s}{\partial x_h} = c_s,$$

che derivate danno le seguenti

$$\begin{aligned} \Sigma_h \frac{\partial(\lambda\alpha_h + \mu a_h)}{\partial x_r} \frac{\partial u_s}{\partial x_h} &= - \Sigma_h(\lambda\alpha_h + \mu a_h) \frac{\partial^2 u_s}{\partial x_h \partial x_r}, \\ \Sigma_h \frac{\partial(\lambda'\alpha_h + \mu'a_h)}{\partial x_r} \frac{\partial u_s}{\partial x_h} &= - \Sigma_h(\lambda'\alpha_h + \mu'a_h) \frac{\partial^2 u_s}{\partial x_h \partial x_r} + \frac{\partial c_s}{\partial x_r}, \end{aligned}$$

basterà sostituire nella precedente per trovare subito l'altra

$$- \Sigma_r(\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial c_s}{\partial x_r} = \Omega c_s,$$

nella quale  $s$  può avere uno qualunque dei valori  $1, 2, \dots, n-1$ ; e poichè questa per  $s=i$  ci dà  $\Omega c_i = - \Sigma(\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial c_i}{\partial x_r}$ , così, oltre a trovare che  $\Omega$  ha appunto il valore del paragrafo precedente, si vede anche che si avrà la seguente

$$c_i \Sigma_r(\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial c_s}{\partial x_r} - c_s \Sigma_r(\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial c_i}{\partial x_r} = 0,$$

la quale, per la fatta ipotesi che  $u_i$  non sia un integrale della seconda delle (25),

e che quindi  $c_i$  sia diversa da zero, conduce subito all'altra  $\Sigma_r(\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial c_i}{\partial x_r} = 0$ , che ci mostra appunto che i rapporti (22) sono tutti integrali della prima delle (25).

9. Si aggiunga che in questi casi moltiplicando la equazione (24) per  $\frac{\partial u_n}{\partial x_h}$ , e sommando poi le varie equazioni che se ne deducono col farvi  $h=1, 2, \dots, n$ , e facendo un calcolo del tutto simile a quello del paragrafo precedente, coll'osservare però ora che invece della equazione  $\Sigma_h(\lambda\alpha_h + \mu a_h) \frac{\partial u_n}{\partial x_h} = 0$  si ha l'altra

$\Sigma_h(\lambda\alpha_h + \mu a_h) \frac{\partial u_n}{\partial x_h} = p_n$ , si giunge alla formola seguente:

$$(28) \quad \Sigma(\lambda'\alpha_r + \mu'a_r) \frac{\partial p_n}{\partial x_r} - \Sigma(\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial c_n}{\partial x_r} = \omega p_n + \Omega c_n,$$

ovvero

$$(29) \quad \Sigma(\lambda'\alpha_r + \mu'a_r) \frac{\partial p_n}{\partial x_r} - c_i \Sigma(\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial c_i}{\partial x_r} = \omega p_n,$$

giacchè per quanto si vide sopra  $\Omega = - \Sigma(\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial \log c_i}{\partial x_r}$ ; e queste legano fra loro i valori di  $c_n$  e  $p_n$  che dipendono ambedue dalla funzione  $u_n$  per la quale non

abbiamo per ora nessuna condizione all'infuori di quella di non essere essa un integrale della prima delle (25).

In seguito a queste relazioni e all'essere  $\Omega = -\Sigma(\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial \log c_i}{\partial x_r}$ , se si osserva che la prima delle (21) può scriversi

$$\lambda_i = \frac{1}{(\lambda\mu)} \Sigma \left[ (\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial \lambda'}{\partial x_r} - (\lambda'\alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial \lambda}{\partial x_r} \right] - \\ - \frac{\lambda'}{(\lambda\mu)} \Sigma(\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial \log c_i}{\partial x_r} + \frac{\lambda}{(\lambda\mu)p_n} \left\{ \Sigma(\lambda'\alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial p_n}{\partial x_r} - c_i \Sigma(\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial c_i}{\partial x_r} \right\},$$

se ne deduce che

$$\lambda_i = \frac{1}{(\lambda\mu)} \left\{ \Sigma \left[ (\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial \lambda'}{\partial x_r} - (\lambda'\alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial \lambda}{\partial x_r} \right] + \lambda\omega + \lambda'\Omega \right\};$$

quindi poichè in modo simile si trova

$$\mu_i = \frac{1}{(\lambda\mu)} \left\{ \Sigma \left[ (\lambda\alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial \mu'}{\partial x_r} - (\lambda'\alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial \mu}{\partial x_r} \right] + \mu\omega + \mu'\Omega \right\},$$

basterà avere riguardo alle (24) e (27) per ricavarne subito la formola seguente

$$\lambda_i \alpha_h + \mu_i a_h = \Sigma \left( \alpha_r \frac{\partial \alpha_h}{\partial x_r} - \alpha_r \frac{\partial a_h}{\partial x_r} \right) = l\alpha_h + m a_h,$$

ovvero  $(\lambda_i - l)\alpha_h + (\mu_i - m)a_h = 0$ ; e ora osservando che questa dovrà sussistere per tutti i valori  $1, 2, \dots, n$  di  $h$ , e che i rapporti  $\frac{\alpha_1}{a_1}, \frac{\alpha_2}{a_2}, \dots, \frac{\alpha_n}{a_n}$  non possono avere tutti uno stesso valore, se ne concluderà che dovrà essere  $\lambda_i = l, \mu_i = m$  qualunque siano i valori scelti di  $\lambda, \mu, \lambda'$  e  $\mu'$  purchè sempre colla condizione che  $(\lambda\mu)$  non sia zero, e qualunque sia la funzione scelta  $u_n$  salvo a non essere un integrale della prima della (25).

E così alla condizione (20) del § 6, potremo sostituire la seguente

$$(30) \quad \Sigma \alpha_r \frac{\partial L}{\partial x_r} - \Sigma \alpha_r \frac{\partial b}{\partial x_r} - lL - mb = 0,$$

essendo in questa  $l$  e  $m$  le quantità che figurano nella (27) e che sono indipendenti dalle  $\lambda, \mu, \lambda'$  e  $\mu'$ , e dalla  $u_n$ .

10. I risultati ottenuti hanno una particolare importanza, in quanto mettono in evidenza che le condizioni necessarie e sufficienti per poter applicare i nostri processi e giungere alla equazione  $\Theta_2 = 0$  si riducono a quelle che *per valori convenienti di  $b$  e  $M$  le equazioni (26) costituiscano un sistema completo, e che sia soddisfatta la condizione (30).*

Siccome poi per la funzione ausiliaria  $u_n$  che figura nei nostri studi non si ha per ora che la condizione di non essere un integrale della prima della (25), s'intende

che potremo stabilire per essa altre condizioni che valgano a semplificare gli studi medesimi, come ad es. quella che anche il rapporto  $\frac{c_n}{c_i}$ , pel quale nulla finora richiedeva, risulti anch'esso un integrale della prima delle (25).

Allora, osservando che la condizione (29) deve sussistere in ogni caso, si vede che  $p_n$  deve soddisfare alla condizione

$$(31) \quad \Sigma(\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial p_n}{\partial x_r} = \omega p_n,$$

essendo  $\omega$  la quantità che figura nella (24) che è indipendente da  $u_n$ ; e viceversa, se  $u_n$  sarà tale che questa condizione risulti soddisfatta,  $\frac{c_n}{c_i}$  sarà un integrale della prima delle (25); quindi le due condizioni che  $u_n$  sia scelto in modo che  $p_n$  venga a soddisfare la condizione (31), e l'altra che  $\frac{c_n}{c_i}$  venga ad essere un integrale della prima delle (25) si equivalgono completamente e possono sostituirsi l'una all'altra.

E in questi casi le quantità  $\omega$  e  $\Omega$  che figurano nella (24) quando  $p_n$  e  $c_i$  siano conosciute potremo sempre prenderle come date dalla formola

$$(32) \quad \omega = \Sigma(\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial \log p_n}{\partial x_r}, \quad \Omega = - \Sigma(\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial \log c_i}{\partial x_r};$$

e così in particolare indicando con  $\bar{p}_n$  e  $\bar{c}_i$  i valori di  $p_n$  e  $c_i$  corrispondenti al caso di  $\lambda = 1, \mu = 0, \lambda' = 0, \mu' = 1$ , nel qual caso i valori di  $\omega$  e  $\Omega$  si riducono a quelli di  $l$  e  $m$  che figurano nella (27), avremo le formole

$$(33) \quad l = \Sigma a_r \frac{\partial \log \bar{p}_n}{\partial x_r}, \quad m = - \Sigma a_r \frac{\partial \log \bar{c}_i}{\partial x_r},$$

con

$$(34) \quad \bar{p}_n = \Sigma a_r \frac{\partial u_n}{\partial x_r}, \quad \bar{c}_i = \Sigma a_r \frac{\partial u_i}{\partial x_r}.$$

11. Osservando poi che in questi studi, come lasciammo quasi del tutto indeterminata la funzione  $u_n$ , lasciammo pure indeterminato il sistema  $u_1, u_2, \dots, u_{n-1}$  d'integrali della prima della (25) da prendersi insieme a  $u_n$  come variabili ausiliarie per le nostre trasformazioni, si comprende subito che potremo fissare anche questo sistema d'integrali nel modo che più ci piacerà.

E siccome nel caso che consideriamo, le equazioni (26), e così le (25), devono costituire un sistema completo, e avere quindi  $n - 2$  integrali non costanti comuni se  $n > 2$ , e nessuno se  $n = 2$ , si comprende che quando  $n > 2$  si può fissare di prendere per le  $u_1, u_2, \dots, u_{i-1}, u_{i+1}, \dots, u_{n-1}$  gli  $n - 2$  integrali comuni alle stesse equazioni (26), o alle (25), prendendo poi per  $u_i$  l'altro integrale della prima delle (25) distinto dai precedenti, e per  $u_n$  l'altro integrale della seconda distinto pure dai precedenti, con che le  $c_1, c_2, \dots, c_{i-1}, c_{i+1}, \dots, c_{n-1}, c_n$  saranno tutte zero e saremo ancora nel caso considerato nel paragrafo precedente; e se  $n = 2$  potremo prendere

per  $u_i (i=1)$  un integrale della prima della (25) e per  $u_n (n=2)$  un integrale della seconda; e allora mentre, come abbiamo detto, le  $c_1, c_2, \dots, c_{i-1}, c_{i+1}, \dots, c_{n-1}, c_n$  verranno tutte zero, la  $p_n$  e  $c_i$  saranno diverse da zero, e per esse, come per le  $l, m, \omega$  e  $\Omega$ , avremo le formole del paragrafo precedente.

Con queste ipotesi poi tutte le nostre formole verranno più semplici, e in particolare la equazione (19), cioè quella che riportata alle variabili primitive  $x_1, x_2, \dots, x_n$  condusse prima alla (20) e poi in ogni caso alla (30), colle variabili  $u_1, u_2, \dots, u_n$  così determinate si ridurrà alla formola assai semplice

$$(35) \quad \frac{\partial}{\partial u_i} \left( \frac{\lambda L + \mu b}{p_n} \right) = \frac{\partial}{\partial u_n} \left( \frac{\lambda' L + \mu' b}{c_i} \right),$$

e la equazione (18) si ridurrà alla seguente

$$(36) \quad \frac{\partial}{\partial u_n} \left( \frac{P' + \lambda' H}{\beta c_i} \right) - \frac{\partial Q}{\partial u_i} + \left( \frac{\partial \log \beta}{\partial u_i} + \frac{\lambda' L + \mu' b}{c_i} \right) Q = 0,$$

nella quale il coefficiente di  $Q$  nell'ultimo termine sarà indipendente da  $u_n$ .

12. Ritornando poi al caso generale in cui per le  $u_1, u_2, \dots, u_n$  non si pongono altro che le condizioni generali dei §§ 8 e 9, cioè senza richiedere che soddisfino anche alle condizioni dei due ultimi paragrafi 10 e 11, si può osservare che a causa delle formole che si trovarono al § 9 pei valori di  $\lambda_i$  e  $\mu_i$  che poi riscontrammo essere sempre uguali a  $l$  e  $m$ , si trova che fra i valori di  $l$  e  $m$  e quelli di  $\omega$  e  $\Omega$  sussistono sempre le relazioni

$$(37) \quad \begin{cases} (\lambda \mu) l = \lambda \omega + \mu' \Omega + \Sigma \left[ (\lambda \alpha_r + \mu \alpha_r) \frac{\partial \lambda'}{\partial x_r} - (\lambda' \alpha_r + \mu' \alpha_r) \frac{\partial \lambda}{\partial x_r} \right], \\ (\lambda \mu) m = \mu \omega + \mu' \Omega + \Sigma \left[ (\lambda \alpha_r + \mu \alpha_r) \frac{\partial \mu'}{\partial x_r} - (\lambda' \alpha_r + \mu' \alpha_r) \frac{\partial \mu}{\partial x_r} \right], \end{cases}$$

che servono a passare da uno di questi valori agli altri.

E mentre si ha sempre (§ 9)

$$(38) \quad \begin{cases} \omega = \Sigma (\lambda' \alpha_r + \mu' \alpha_r) \frac{\partial \log p_n}{\partial x_r} - \frac{c_i}{p_n} \Sigma (\lambda \alpha_r + \mu \alpha_r) \frac{\partial \frac{c_n}{c_i}}{\partial x_r}, \\ \Omega = - \Sigma (\lambda \alpha_r + \mu \alpha_r) \frac{\partial \log c_i}{\partial x_r}, \end{cases}$$

quando con questa si determinino  $\omega$  e  $\Omega$ , colle precedenti (37) si determineranno  $l$  e  $m$ .

Indipendentemente poi da queste formole i valori di  $l$  e  $m$  potranno ottenersi valendosi di due equazioni (distinte) scelte fra le (27) che dovranno essere sempre soddisfatte; e così se  $n=2$ , non potendo essere allora  $a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2 = 0$ , i valori

di  $l$  e  $m$  potranno aversi dalle due equazioni corrispondenti a  $h=1$  e  $h=2$  alle quali ora si riducano le (27), cioè saranno

$$(39) \quad \begin{cases} l = \frac{a_2 \sum \left( a_r \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_r} - \alpha_r \frac{\partial a_1}{\partial x_r} \right) - a_1 \sum \left( a_r \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_r} - \alpha_r \frac{\partial a_2}{\partial x_r} \right)}{a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2}, \\ m = \frac{a_1 \sum \left( a_r \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_r} - \alpha_r \frac{\partial a_2}{\partial x_r} \right) - a_2 \sum \left( a_r \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_r} - \alpha_r \frac{\partial a_1}{\partial x_r} \right)}{a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2}; \end{cases}$$

mentre se  $n > 2$  gli stessi valori di  $l$  e  $m$  saranno dati ancora da queste formole (39) se non sarà  $a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2 = 0$ ; e se sarà  $a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2 = 0$ , siccome non potrà essere  $a_i \alpha_h - a_h \alpha_i = 0$  per tutti i valori di  $h$  e  $i$ , se  $h$  e  $i$  sarà un sistema di questi valori pei quali non sarà  $a_i \alpha_h - a_h \alpha_i = 0$ , le  $l$  e  $m$  si potranno prendere come determinate dalle due formole che si hanno dalle (27) col farvi una volta  $h=h$ , e un'altra  $h=i$ , cioè verranno dati dalle formole che si hanno dalle precedenti (39) scambiandovi gli indici 1 e 2 negli altri  $h$  ed  $i$ .

E trovati  $l$  e  $m$  con queste formole, si potranno avere  $\omega$  e  $\Omega$  dalle (37), quando per determinarle non ci si voglia valere delle (38).

13. Ed è qui il caso di osservare che siccome perchè i nostri processi di trasformazione possano applicarsi a una data equazione (1) si richiede soltanto che sia soddisfatta la condizione (30), e siano soddisfatte le condizioni (27) che esprimono che le equazioni (26) costituiscono un sistema completo, così per  $n=2$  non si avrà che la condizione (30) perchè le condizioni (27) si riducono a due sole e possono essere sempre soddisfatte con valori speciali adattati  $l$  e  $m$  che sono i valori (39), e per  $n > 2$  quando non sia  $a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2 = 0$  avremo la condizione (30) e le  $n-2$  equazioni della forma

$$(40) \quad \begin{vmatrix} a_1 & a_1 & \sum \left( a_r \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_r} - \alpha_r \frac{\partial a_1}{\partial x_r} \right) \\ a_2 & a_2 & \sum \left( a_r \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_r} - \alpha_r \frac{\partial a_2}{\partial x_r} \right) \\ a_s & a_s & \sum \left( a_r \frac{\partial \alpha_s}{\partial x_r} - \alpha_r \frac{\partial a_s}{\partial x_r} \right) \end{vmatrix} = 0,$$

per  $s=3, 4, \dots, n$ ; mentre quando sia  $a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2 = 0$  e  $a_i \alpha_h - a_h \alpha_i$  sia diverso da zero, allora avremo evidentemente la equazione

$$(41) \quad a_2 \sum \left( a_r \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_r} - \alpha_r \frac{\partial a_1}{\partial x_r} \right) - a_1 \sum \left( a_r \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_r} - \alpha_r \frac{\partial a_2}{\partial x_r} \right) = 0,$$

e le altre  $n-3$  della forma

$$(42) \quad \begin{vmatrix} a_h & a_h & \sum \left( a_r \frac{\partial \alpha_h}{\partial x_r} - \alpha_r \frac{\partial a_h}{\partial x_r} \right) \\ a_i & a_i & \sum \left( a_r \frac{\partial \alpha_i}{\partial x_r} - \alpha_r \frac{\partial a_i}{\partial x_r} \right) \\ a_s & a_s & \sum \left( a_r \frac{\partial \alpha_s}{\partial x_r} - \alpha_r \frac{\partial a_s}{\partial x_r} \right) \end{vmatrix} = 0,$$

per tutti i valori  $1, 2, \dots, n$  di  $s$  esclusi i valori  $h$  ed  $i$ , ed uno dei numeri  $1, e 2$ ; le altre due delle equazioni (27) servendo alla determinazione dei valori di  $l$  e  $m$ .

E così tenendo conto del numero di queste condizioni, e della circostanza che nella rasformazione della (1) si hanno sempre le due indeterminate  $b$  e  $M$ , si potrà dire che nei casi di  $n=2$  e  $n=3$  il passaggio dalla equazione (1) alla  $\Theta_s=0$ , cioè alla (18), sarà sempre possibile, e anzi nel caso di  $n=2$  ci rimarrà una indeterminata; ma per  $n>3$  bisognerà che siano soddisfatte certe condizioni speciali fra i coefficienti  $A_{r,s}$ ,  $G_s$  e  $N$  della equazione data (1). Si comprenda però che anche in questi casi di  $n>3$  ci saranno ancora estese classi di equazioni per le quali il passaggio dalla (1) alla (18) sarà possibile, potendo darsi che alcune delle equazioni precedenti rientrino l'una nell'altra.

14. Premesse tutte queste particolarità che ci hanno messo in evidenza per quali classi di equazioni (1) coi nostri processi di trasformazione si possa passare alla equazione  $\Theta_s=0$ , cioè alla (18), passiamo a cercare come si trasformi questa equazione (18) quando si tornano a introdurre le variabili primitive  $x_1, x_2, \dots, x_n$ .

Osserviamo perciò che, a causa delle (8) (9) e (12), la (18) può scriversi

$$\frac{1}{p_n} \Sigma (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial}{\partial x_r} \left( \frac{P' + \lambda' H}{\beta c_i} \right) - \frac{1}{c_i} \Sigma (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial}{\partial x_r} \left( \frac{P + \lambda H}{\beta p_n} \right) -$$

$$- \left( \frac{c_0}{c_i} + \frac{\partial \frac{c_n}{c_i}}{\partial u_n} \right) \frac{P + \lambda H}{\beta p_n} = 0,$$

ovvero

$$\frac{1}{p_n} \Sigma (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial}{\partial x_r} \left( \frac{\lambda' \Sigma k_s \frac{\partial \theta}{\partial x_s} + (\lambda' M - \mu') \theta + \lambda' H}{\beta c_i} \right) -$$

$$- \frac{1}{c_i} \Sigma (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial}{\partial x_r} \left( \frac{\lambda \Sigma k_s \frac{\partial \theta}{\partial x_s} + (\lambda M - \mu) \theta + \lambda H}{\beta p_n} \right) -$$

$$- \left( \frac{c_0}{c_i} + \frac{\partial \frac{c_n}{c_i}}{\partial u_r} \right) \frac{\lambda \Sigma k_s \frac{\partial \theta}{\partial x_s} + (\lambda M - \mu) \theta + \lambda H}{\beta p_n} = 0;$$

e evidentemente nello sviluppo del primo membro di questa equazione si troveranno i termini

$$- \frac{\lambda' \Sigma k_s \frac{\partial \theta}{\partial x_s} + (\lambda' M - \mu') \theta + \lambda' H}{\beta p_n c_i} \Sigma (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial \log \beta}{\partial x_r} +$$

$$+ \frac{\lambda \Sigma k_s \frac{\partial \theta}{\partial x_s} + (\lambda M - \mu) \theta + \lambda H}{\beta p_n c_i} \left\{ \Sigma (\lambda' \alpha_r + \mu' a_r) \frac{\partial \log \beta}{\partial x_r} - c_0 \right\},$$

i quali col riportare il valore di  $c_0$  alle primitive variabili  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , e coll'osservare che per le (7) e (12) si ha

$$\Sigma (\lambda \alpha_r + \mu a_r) \frac{\partial \log \beta}{\partial x_r} = p_n \frac{\partial \log \beta}{\partial u_n} = -(\lambda L + \mu b),$$

si possono scrivere così

$$\frac{1}{\beta p_n c_i} \left\{ \left[ \lambda' \Sigma k_s \frac{\partial \theta}{\partial x_s} + (\lambda' M - \mu') \theta + \lambda' H \right] (\lambda L + \mu b) - \right. \\ \left. - \left[ \lambda \Sigma k_s \frac{\partial \theta}{\partial x_s} + (\lambda M - \mu) \theta + \lambda H \right] (\lambda' L + \mu' b) \right\},$$

o anche

$$- \frac{(\lambda \mu)}{\beta p_n c_i} \left\{ \left( \Sigma k_s \frac{\partial \theta}{\partial x_s} + M \theta + H \right) b + L \theta \right\}.$$

Tenendo conto di questo, e facendo nella equazione precedente le altre deri-

vazioni e riduzioni, e riportando anche  $\frac{\partial c_n}{\partial u_n}$  alle variabili  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , con calcoli semplicissimi che rilasciamo al lettore, e coll'osservare che secondo quanto dicemmo al § 9 le espressioni (21) date per le  $\lambda_i$  e  $\mu_i$  al § 6, che qui pure verrebbero a figurare, corrispondono precisamente alla quantità  $l$  e  $m$  che compariscono nelle (27), si troverà che la nostra equazione (18) prende la forma seguente

$$(43) \quad F(\theta) + \bar{G}_1 \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + \bar{G}_2 \frac{\partial \theta}{\partial x_2} + \dots + \bar{G}_n \frac{\partial \theta}{\partial x_n} + \bar{N} \theta + \bar{H} = 0,$$

dove

$$(44) \quad \begin{cases} \bar{G}_s = K_s + M a_s + (b - l) k_s + \alpha_s = G_s + K_s - A_s - l k_s, \\ \bar{N} = M b + L + \Sigma a_r \frac{\partial M}{\partial x_r} - l M + m = N + \Sigma a_r \frac{\partial M}{\partial x_r} - \Sigma k_r \frac{\partial b}{\partial x_r} - l M + m, \\ \bar{H} = H(b - l) + \Sigma a_r \frac{\partial H}{\partial x_r}, \end{cases}$$

intendendo come nella memoria precedente che sia posto

$$A_s = \Sigma k_r \frac{\partial a_s}{\partial x_r}, \quad K_s = \Sigma a_r \frac{\partial k_s}{\partial x_r};$$

e ora, poichè nella nuova equazione (43) in  $\theta$ , come nelle condizioni del paragrafo precedente relative alle quantità  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  o  $b$  e  $M$  non vengono affatto a figurare le quantità  $\lambda, \mu, \lambda',$  e  $\mu'$  che avevamo introdotto, nè le funzioni speciali  $u_1, u_2, \dots, u_n$  che servivano a fare il cambiamento di variabili nel § 2, così, senza togliere nulla alla generalità, e giungendo agli stessi risultati avremmo potuto prendere senz'altro fino da principio  $\lambda = 1, \mu = 0, \lambda' = 0, \mu' = 1$ , e scegliere le  $u_1, u_2, \dots, u_n$  nel modo da noi indicato al § 11; e allora per  $p_n, c_i, l$  e  $m$  si sarebbero avute senza altro le espressioni date per le  $\bar{p}_n, \bar{c}_i, l$  e  $m$  nel § 10.

In casi particolari però, quando si volessero eseguire effettivamente i calcoli dei paragrafi precedenti, o quando si volessero trovare effettivamente le funzioni  $u_1, u_2, \dots, u_n$  da prendersi come nuove variabili, o si volesse riportare la integrazione della (1) anzichè a quella della equazione (43) colle primitive variabili, a quella delle (18)

o (36), colle nuove variabili, non è escluso che possa giovare di prendere altrimenti le quantità  $\lambda, \mu, \lambda'$  e  $\mu'$  e le nuove variabili  $u_1, u_2, \dots u_n$ .

15. Per quanto abbiamo detto in modo generale al § 5, gioverà sempre considerare insieme tanto la equazione data (1) quanto la (43), perchè riuscendo a fare l'integrazione di una di queste equazioni si farà subito anche quella dell'altra, e in questo caso si avranno per ambedue gli integrali generali. E ciò mentre d'altra parte, come si troverà fra breve, non avverrà sempre che le stesse equazioni (1) e (43) si trovino negli stessi casi per ciò che riguarda l'applicabilità o meno dei processi di trasformazione e d'integrazione della Memoria precedente, per quanto in queste equazioni i coefficienti  $A_{r,s}$  delle derivate dal second'ordine siano gli stessi, e diano luogo quindi agli stessi sistemi di valori delle  $k$  e  $a$ .

Convorrà dunque studiare la equazione (43) in vista della sua integrazione, e sarà naturale perciò di cercare se e quando gli indicati processi di trasformazione e d'integrazione che si dettero nella Memoria precedente partendo dalla (1) si applicheranno alla nuova equazione (43).

Osserviamo perciò che se  $n=2$ , le difficoltà per l'applicabilità dei processi di integrazione della Memoria precedente tanto per la equazione (1) quanto per la (43) non potranno provenire che dal valore di  $L$ , perchè in tal caso condizioni per la possibilità delle trasformazioni corrispondenti non ve ne sono; talchè allora per la (43) basterà esaminare i valori  $L$  di  $L$  che corrispondono ai valori che saranno stati presi per  $b$  e  $M$  e quindi per  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ .

Quando poi sia  $n > 2$ , allora se ricordiamo le condizioni fra i coefficienti  $A_{r,s}$  e  $G_s$  che nella Memoria ricordata trovammo dovere essere soddisfatte per l'applicabilità dei processi della Memoria medesima, e se al tempo stesso osserviamo che nel caso della equazione (43), a causa delle formole (44) abbiamo

$$(45) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left| \begin{array}{ccc} k_1 & a_1 & \bar{G}_1 - A_1 \\ k_2 & a_2 & \bar{G}_2 - A_2 \\ k_3 & a_3 & \bar{G}_3 - A_3 \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccc} k_1 & a_1 & G_1 - K_1 \\ k_2 & a_2 & G_2 - K_2 \\ k_3 & a_3 & G_3 - K_3 \end{array} \right| + 2 \left| \begin{array}{ccc} k_1 & a_1 & K_1 - A_1 \\ k_2 & a_2 & K_2 - A_2 \\ k_3 & a_3 & K_3 - A_3 \end{array} \right|, \\ \left| \begin{array}{ccc} k_1 & a_1 & \bar{G}_1 - K_1 \\ k_2 & a_2 & \bar{G}_2 - K_2 \\ k_3 & a_3 & \bar{G}_3 - K_3 \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccc} k_1 & a_1 & G_1 - A_1 \\ k_2 & a_2 & G_2 - A_2 \\ k_3 & a_3 & G_3 - A_3 \end{array} \right|, \end{array} \right.$$

si vedrà subito che se per la equazione (1) col sistema  $(k, a)$  dei valori di  $k$  e  $a$  dai quali si parte sarà applicabile la trasformazione che porta ad essere  $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_n = 0$ , lo stesso avverrà indubbiamente col sistema coniugato  $(a, k)$  per la (43) e viceversa; e se per la (1) saranno applicabili le trasformazioni con ambedue i sistemi  $(k, a)$  e  $(a, k)$  di valori delle  $k$ , e  $a$ , altrettanto avverrà per la (43) e viceversa; e in particolare « quando i coefficienti  $A_{r,s}$  delle derivate seconde siano costanti, le trasformazioni della Memoria precedente saranno applicabili contemporaneamente tanto alla equazione (1) quanto alla (43) e per ambedue i sistemi di valori delle  $k$  e  $a$ , o non



« saranno applicabili nè all'una nè all'altra di queste equazioni e per nessuno dei due sistemi di valori delle  $k$  e  $a$  ».

Ma se i coefficienti  $A_{r,s}$  non sono tutti costanti, allora a causa delle formole precedenti (45) se alla equazione data (1) sarà applicabile *soltanto* la trasformazione corrispondente al sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$  dai quali si parte per giungere alla (43), a questa risulterà applicabile *soltanto* quella corrispondente al sistema coniugato  $(a, k)$  degli stessi valori delle  $k$  e  $a$ , ma *non* anche quella corrispondente al primo sistema  $(k, a)$ , perchè altrimenti, come già notammo, venendo ad essere zero il determinante

$$\begin{vmatrix} k_1 & a_1 & K_1 - A_1 \\ k_2 & a_2 & K_2 - A_2 \\ k_3 & a_3 & K_3 - A_3 \end{vmatrix},$$

sarebbero applicabili le due trasformazioni anche alla (1); e viceversa se alla (43) sarà applicabile *soltanto* la trasformazione corrispondente al sistema  $(a, k)$  delle  $k$  e  $a$ , alla (1) sarà applicabile *soltanto* quella corrispondente al sistema  $(k, a)$  dal quale si parte per giungere alla (43) stessa; e infine se alla (1) sarà applicabile *soltanto* la trasformazione corrispondente al sistema  $(a, k)$  coniugato di quello dei valori di  $k$  e  $a$  dai quali si parte, alla (43) non sarà applicabile nè l'una nè l'altra delle due trasformazioni, mentre se alla (1) non sarà applicabile nessuna delle due trasformazioni potrà darsi che alla (43) sia applicabile quella corrispondente al sistema  $(k, a)$  dei valori delle  $k$  e  $a$  dai quali si parte, perchè potrà avvenire che risulti zero il secondo membro della prima delle (45).

In altri termini, secondo le denominazioni del § 29 della Memoria citata, se la equazione (1) sarà della classe (A) lo stesso avverrà certamente anche della nuova equazione (43) e viceversa; e se la (1) sarà soltanto della classe (B) e ad essa sarà applicabile la trasformazione corrispondente al sistema  $(k, a)$  dal quale si parte per arrivare alla (43), questa equazione (43) sarà essa pure della classe (B) senza però potere mai risultare della classe (A), perchè ad essa sarà sempre applicabile *soltanto* la trasformazione corrispondente al sistema coniugato delle  $k$  e  $a$ ; e viceversa se la (43) risulterà soltanto della classe (B) per esserle applicabile la trasformazione corrispondente al sistema  $(a, k)$  di valori delle  $k$  e  $a$ , la (1) sarà essa pure soltanto della classe (B), ma per esserle applicabile la trasformazione corrispondente al sistema  $(k, a)$ ; e infine la (43) non apparterrà essa nè alla classe (A) nè alla classe (B) quando essendo la (1) soltanto della classe (B) si trovi che questo avviene solo per esserle applicabile la trasformazione corrispondente al sistema  $(a, k)$  coniugato di quello  $(k, a)$  che ha servito a passare dalla equazione stessa (1) alla (43); mentre questa equazione (43) potrà alla sua volta risultare essa della classe (B), per esserle applicabile la trasformazione corrispondente al primo sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$ , in casi nei quali la (1) non sarà nè della classe (A) nè della classe (B).

E si può notare che tutte queste particolarità dipendono solo dai coefficienti  $A_{r,s}$  e  $G_1, G_2, \dots, G_n$  della equazione data (1) e non dagli altri due  $N$  e  $H$ , nè dai

valori che, compatibilmente colle condizioni alle quali dovranno soddisfare, saranno scelti per le  $\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_n$ .

16. Questo basta evidentemente per poter dire che i processi d'integrazione della Memoria precedente potranno applicarsi a una delle due equazioni (1) e (48), e condurci quindi, nel modo indicato al § 5, anche alla integrazione dell'altra delle stesse equazioni, anche in un gran numero di casi nei quali per quest'ultima i processi di trasformazione e d'integrazione della Memoria precedente non saranno affatto applicabili; e, in vista anche di questa circostanza, che è certamente importante perchè per essa si rende possibile l'integrazione di numerose nuove equazioni, è naturale che noi cerchiamo di procedere oltre in questi studi.

Non supponiamo dunque nulla ora rispetto ai valori di  $\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_n, L$  che vengono dalla trasformazione della equazione data (1) nella (2) dopo di avere scelto in qualche modo i valori di  $b$  e  $M$ ; e ammettendo che la equazione (1) non sia del tipo parabolico rispetto alla coppia di variabili  $(x_1, x_2)$  introduciamo invece delle  $b$  e  $M$  le  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , e esprimiamo per  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  questi valori di  $b$  e  $M$  e quello di  $L$  pel caso della equazione stessa (1) quando si parta dal sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$ .

Ricordando che dalla Memoria precedente si hanno le equazioni

$$(46) \quad \begin{cases} k_1 b + a_1 M = G_1 - A_1 - \alpha_1, \\ k_2 b + a_2 M = G_2 - A_2 - \alpha_2, \end{cases}$$

se indichiamo con  $b_1, M_1, L_1$  i valori di  $b, M$  e  $L$  che corrispondono al caso in cui, come potrebbe sempre farsi (§§ 12, 22 e 27 della Mem. cit.), si richiedesse che nella trasformata (2) della (1) fosse  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ , pei quali valori si dettero varie espressioni nella Memoria stessa, si vede subito che pei valori generali di  $b, M$  e  $L$  avremo le formole

$$(47) \quad \begin{cases} b = b_1 - \frac{a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2}{\mathcal{A}}, & M = M_1 + \frac{k_2 \alpha_1 - k_1 \alpha_2}{\mathcal{A}}, \\ L = L_1 - \frac{k_2 \alpha_1 - k_1 \alpha_2}{\mathcal{A}} b_1 + \frac{a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2}{\mathcal{A}} M_1 + \\ + \frac{A_{11} \alpha_2^2 - 2 A_{12} \alpha_1 \alpha_2 + A_{22} \alpha_1^2}{\mathcal{A}^2} + \sum k_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left( \frac{a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2}{\mathcal{A}} \right), \end{cases}$$

essendo  $\mathcal{A} = k_1 a_2 - k_2 a_1$ ; e avendo riguardo ai valori di  $b_1 k_2 - M_1 a_2$ , e  $b_1 k_1 - M_1 a_1$  che possono subito calcolarsi, si potrà anche scrivere

$$(48) \quad L = L_1 - 2 \frac{A_{22}(G_1 - A_1) - A_{12}(G_2 - A_2)}{\mathcal{A}^2} \alpha_1 - 2 \frac{A_{11}(G_2 - A_2) - A_{12}(G_1 - A_1)}{\mathcal{A}^2} \alpha_2 + \\ + \frac{A_{11} \alpha_2^2 - 2 A_{12} \alpha_1 \alpha_2 + A_{22} \alpha_1^2}{\mathcal{A}^2} + \sum k_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left( \frac{a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2}{\mathcal{A}} \right),$$

e questi valori di  $b, M$  e  $L$  saranno quelli che dovremo intendere posti nelle formole dei paragrafi precedenti.

17. Passando ora alla equazione (43) e indicando con  $\bar{b}_1, \bar{M}_1, \bar{L}_1, \bar{b}_2, \bar{M}_2, \bar{L}_2$  i valori di  $b, M, L$  analoghi ai precedenti  $b_1, M_1, L_1$  che corrispondono a questa equazione (43) per i due sistemi  $(k, a)$  e  $(a, k)$  di valori delle  $k$  e  $a$ , quando si richiede che per la trasformata (2) che le verrà a corrispondere le due  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  che vi si riferiscono siano zero, avremo per le (46)

$$\bar{b}_1 = \frac{a_2(\bar{G}_1 - A_1) - a_1(\bar{G}_2 - A_2)}{\Delta} = b_1 + \alpha - l,$$

$$\bar{M}_1 = \frac{k_2(\bar{G}_1 - A_1) - k_1(\bar{G}_2 - A_2)}{\Delta} = M_1 - \beta,$$

quando si ponga come al § 35 della Memoria precedente

$$(49) \quad \frac{a_2(K_1 - A_1) - a_1(K_2 - A_2)}{\Delta} = \alpha, \quad \frac{k_2(K_1 - A_1) - k_1(K_2 - A_2)}{\Delta} = \beta;$$

e quindi sarà

$$\bar{L}_1 = \bar{N} - M_1 b_1 - M_1 \alpha + b_1 \beta + \alpha \beta + M_1 l - \beta l - \sum k_r \frac{\partial b_1}{\partial x_r} - \sum k_r \frac{\partial \alpha}{\partial x_r} + \sum k_r \frac{\partial l}{\partial x_r},$$

ovvero per le (44) e (47)

$$\begin{aligned} \bar{L}_1 = L_1 + \sum a_r \frac{\partial M_1}{\partial x_r} - \sum k_r \frac{\partial b_1}{\partial x_r} + \sum a_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left( \frac{k_2 \alpha_1 - k_1 \alpha_2}{\Delta} \right) + \sum k_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left( \frac{a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2}{\Delta} \right) - \\ - l \frac{k_2 \alpha_1 - k_1 \alpha_2}{\Delta} + m - M_1 \alpha + b_1 \beta + \alpha \beta - \beta l - \sum k_r \frac{\partial \alpha}{\partial x_r} + \sum k_r \frac{\partial l}{\partial x_r}, \end{aligned}$$

o anche, ponendo per  $M_1$  e  $b_1$  i loro valori, e eseguendo alcuni altri calcoli semplici con valersi anche della formola

$$-l(k_2 \alpha_1 - k_1 \alpha_2) + m \Delta = \sum a_r \left( k_1 \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_r} - k_2 \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_r} \right) - \sum a_r \left( k_1 \frac{\partial a_2}{\partial x_r} - k_2 \frac{\partial a_1}{\partial x_r} \right),$$

che si ottiene da quelle delle (27) che corrispondono a  $h=1$  e  $h=2$  moltiplicandole rispettivamente per  $k_2$  e  $k_1$  e sottraendo la prima dalla seconda, si avrà

$$\begin{aligned} (50) \quad \bar{L}_1 = L_1 - \sum a_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left\{ \frac{k_2(G_1 - A_1) - k_1(G_2 - A_2)}{\Delta} \right\} - \\ - \sum k_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left\{ \frac{a_2(G_1 - A_1) - a_1(G_2 - A_2)}{\Delta} \right\} + 2 \sum (A_{2r} \alpha_1 - A_{1r} \alpha_2) \frac{\partial}{\partial x_r} \frac{1}{\Delta} + \frac{\alpha_1}{\Delta} (A_2 + K_2) - \\ - \frac{\alpha_2}{\Delta} (A_1 + K_1) + \frac{(\alpha k_2 + \beta a_2)(G_1 - A_1) - (\alpha k_1 + \beta a_1)(G_2 - A_2)}{\Delta} + \\ + \alpha \beta - \beta l - \sum k_r \frac{\partial \alpha}{\partial x_r} + \sum k_r \frac{\partial l}{\partial x_r} + \frac{1}{\Delta} \sum k_r \left( a_2 \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_r} - a_1 \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_r} \right) + \\ + \frac{1}{\Delta} \sum \left\{ (k_r \alpha_2 - k_2 \alpha_r) \frac{\partial a_1}{\partial x_r} - (k_r \alpha_1 - k_1 \alpha_r) \frac{\partial a_2}{\partial x_r} \right\}, \end{aligned}$$

e valendosi della formola (39) della Memoria precedente che esprime  $L_1$  per  $L_2$  avremo

$$(51) \quad \begin{aligned} \bar{L}_1 = L_2 - 2 \sum a_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left\{ \frac{k_2 (G_1 - A_1) - k_1 (G_2 - A_2)}{A} \right\} - \\ - 2 \sum k_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left\{ \frac{a_2 (G_1 - A_1) - a_1 (G_2 - A_2)}{A} \right\} + 2 \sum (A_{2r} \alpha_1 - A_{1r} \alpha_2) \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{A} + \\ + \frac{\alpha_1}{A} (A_2 + K_2) - \frac{\alpha_2}{A} (A_1 + K_1) + 2 \frac{(\alpha k_2 + \beta a_2) (G_1 - A_1) - (\alpha k_1 + \beta a_1) (G_2 - A_2)}{A} - \\ - \beta l - \sum k_r \frac{\partial \alpha}{\partial x_r} + \sum k_r \frac{\partial l}{\partial x_r} + \frac{1}{A} \sum k_r \left( a_2 \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_r} - a_1 \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_r} \right) + \\ + \frac{1}{A} \sum \left\{ (k_r \alpha_2 - k_2 \alpha_r) \frac{\partial a_1}{\partial x_r} - (k_r \alpha_1 - k_1 \alpha_r) \frac{\partial a_2}{\partial x_r} \right\}. \end{aligned}$$

Al modo stesso si troverà

$$\begin{aligned} \bar{b}_2 &= - \frac{k_2 (\bar{G}_1 - K_1) - k_1 (\bar{G}_2 - K_2)}{A} = M_1, \\ \bar{M}_2 &= \frac{a_2 (\bar{G}_1 - K_1) - a_1 (\bar{G}_2 - K_2)}{A} = b_1 - l, \\ \bar{L}_2 &= \bar{N} - M_1 b_1 + M_1 l - \sum a_r \frac{\partial M_1}{\partial x_r}, \end{aligned}$$

e quindi valendosi delle (44) e (47), e ripetendo i calcoli fatti sopra, troveremo

$$(52) \quad \begin{aligned} \bar{L}_2 = L_1 + 2 \sum (A_{2r} \alpha_1 - A_{1r} \alpha_2) \frac{\partial}{\partial x_r} \frac{1}{A} + \frac{\alpha_1}{A} (A_2 + K_2) - \frac{\alpha_2}{A} (A_1 + K_1) + \\ + \frac{1}{A} \sum k_r \left( a_2 \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_r} - a_1 \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_r} \right) + \frac{1}{A} \sum \left\{ (k_r \alpha_2 - k_2 \alpha_r) \frac{\partial a_1}{\partial x_r} - (k_r \alpha_1 - k_1 \alpha_r) \frac{\partial a_2}{\partial x_r} \right\}, \end{aligned}$$

e per la (39) della Memoria precedente avremo anche

$$(53) \quad \begin{aligned} \bar{L}_2 = L_2 - \sum a_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left\{ \frac{k_2 (G_1 - A_1) - k_1 (G_2 - A_2)}{A} \right\} - \\ - \sum k_r \frac{\partial}{\partial x_r} \left\{ \frac{a_2 (G_1 - A_1) - a_1 (G_2 - A_2)}{A} \right\} + \frac{(\alpha k_2 + \beta a_2) (G_1 - A_1) - (\alpha k_1 + \beta a_1) (G_2 - A_2)}{A} - \\ - \alpha \beta + 2 \sum (A_{2r} \alpha_1 - A_{1r} \alpha_2) \frac{\partial}{\partial x_r} \frac{1}{A} + \frac{\alpha_1}{A} (A_2 + K_2) - \frac{\alpha_2}{A} (A_1 + K_1) + \\ + \frac{1}{A} \sum k_r \left( a_2 \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_r} - a_1 \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_r} \right) + \frac{1}{A} \sum \left\{ (k_r \alpha_2 - k_2 \alpha_r) \frac{\partial a_1}{\partial x_r} - (k_r \alpha_1 - k_1 \alpha_r) \frac{\partial a_2}{\partial x_r} \right\}, \end{aligned}$$

e s' intende sempre che dovrà essere soddisfatta la condizione (30) nella quale  $b$  e  $L$  hanno i valori (47) o (48), e se  $n > 2$  dovranno essere soddisfatte anche le condizioni (40), o le (41) e (42) mentre  $l$  e  $m$  avranno i valori (39), o quelli che ven-

gono da questi cambiandovi gli indici 1 e 2 negli altri  $h$  ed  $i$  per i quali  $a_h a_i \neq a_i a_h$  si suppone diverso da zero.

18. Nel caso particolare poi nel quale i tre coefficienti  $A_{11}, A_{12}, A_{22}$  sono costanti, e sempre nel supposto che per la coppia di variabili  $(x_1, x_2)$  la equazione data (1) non sia del tipo parabolico, le  $a_1, a_2, k_1, k_2$  saranno costanti, e le formole precedenti si ridurranno alle altre più semplici

$$(54) \quad \begin{cases} \bar{L}_1 = L_1 - \frac{2}{J} \Sigma \left( A_{2r} \frac{\partial G_1}{\partial x_r} - A_{1r} \frac{\partial G_2}{\partial x_r} \right) + \Sigma k_r \frac{\partial l}{\partial x_r} + \frac{1}{J} \Sigma k_r \left( a_2 \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_r} - a_1 \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_r} \right), \\ \bar{L}_2 = L_2 - \frac{4}{J} \Sigma \left( A_{2r} \frac{\partial G_1}{\partial x_r} - A_{1r} \frac{\partial G_2}{\partial x_r} \right) + \Sigma k_r \frac{\partial l}{\partial x_r} + \frac{1}{J} \Sigma k_r \left( a_2 \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_r} - a_1 \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_r} \right), \\ \bar{L}_3 = L_1 + \frac{1}{J} \Sigma k_r \left( a_2 \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_r} - a_1 \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_r} \right), \\ \bar{L}_4 = L_2 - \frac{2}{J} \Sigma \left( A_{2r} \frac{\partial G_1}{\partial x_r} - A_{1r} \frac{\partial G_2}{\partial x_r} \right) + \frac{1}{J} \Sigma k_r \left( a_2 \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_r} - a_1 \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_r} \right), \end{cases}$$

e così pure la condizione (30), come le altre (40) o (41) e (42) alle quali devono soddisfare le  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ , diverranno tutte più semplici.

E quando sia  $n > 2$ , potendo allora supporre anche  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ , con che la (41) verrà soddisfatta senz'altro, e rimarranno solo le (42), basterà osservare che non può essere  $a_1 = a_2 = 0$ , e che le (27) per  $h=1$  e  $h=2$  si riducono alle due  $ma_1 = 0$  e  $ma_2 = 0$  per dedurne subito che dovrà essere  $m=0$ ; e allora le altre delle (27) divengono più semplicemente  $\Sigma \left( a_r \frac{\partial \alpha_h}{\partial x_r} - a_r \frac{\partial a_h}{\partial x_r} \right) = l \alpha_h$ , e devono valere per tutti i valori 3, 4, ...  $n$  di  $h$ , come divengono molto più semplici le (42).

E se più particolarmente ancora tutti i coefficienti  $A_{r,s}$  saranno costanti, o almeno se saranno costanti anche le  $a_3, a_4, \dots, a_n$ , queste condizioni si ridurranno alle altre ancora più semplici  $\Sigma a_r \frac{\partial \alpha_h}{\partial x_r} = l \alpha_h$  per  $h=3, 4, \dots, n$ ; e queste porteranno di necessità che quelle quantità  $\alpha_h$  che non saranno zero, e delle quali alcune dovranno sempre esservene onde non ricadere nelle trasformazioni della Memoria precedente, dovranno soddisfare alla equazione  $l = \Sigma a_r \frac{\partial \log \alpha_h}{\partial x_r}$ ; per modo che se  $\alpha_h$  e  $\alpha_i$  sono due

qualsiasi di questi valori diversi da zero, dovremo avere le formole  $\Sigma a_r \frac{\partial \log \frac{\alpha_i}{\alpha_h}}{\partial x_r} = 0$ ,

ovvero  $\Sigma a_r \frac{\partial \frac{\alpha_i}{\alpha_h}}{\partial x_r} = 0$ , le quali ora terranno luogo delle condizioni (42); e queste in

particolare verranno soddisfatte quando i rapporti  $\frac{\alpha_i}{\alpha_h}$  risultino costanti.

In questo caso poi dei coefficienti  $A_{r,s}$  tutti costanti, o almeno delle  $a_1, a_2, \dots, a_n$  e  $k_1$  e  $k_2$  tutte costanti, e con  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ , se  $\alpha_h$  è una delle quantità  $\alpha_3, \alpha_4, \dots, \alpha_n$

diverse da zero, a causa del valore precedente di  $l$ , le (54) si ridurranno alle altre più semplici

$$(55) \quad \begin{cases} \bar{L}_1 = L_1 - \frac{2}{A} \Sigma \left( A_{2r} \frac{\partial G_1}{\partial x_r} - A_{1r} \frac{\partial G_2}{\partial x_r} \right) + F(\log \alpha_h), \\ \bar{L}_1 = L_2 - \frac{4}{A} \Sigma \left( A_{2r} \frac{\partial G_1}{\partial x_r} - A_{1r} \frac{\partial G_2}{\partial x_r} \right) + F(\log \alpha_h), \\ \bar{L}_2 = L_1, \\ \bar{L}_2 = L_2 - \frac{2}{A} \Sigma \left( A_{2r} \frac{\partial G_1}{\partial x_r} - A_{1r} \frac{\partial G_2}{\partial x_r} \right), \end{cases}$$

le due prime delle quali danno subito luogo all'altra

$$(56) \quad \bar{L}_1 = 2 L_1 - L_2 + F(\log \alpha_h);$$

e in questo stesso caso, per essere  $b = b_1$ ,  $M = M_1$ ,  $L = L_1$ ,  $l = \Sigma a_r \frac{\partial \log \alpha_h}{\partial x_r}$ ,  $m = 0$ , la (30) diviene

$$(57) \quad \sum_1^n a_r \frac{\partial L_1}{\partial x_r} - \sum_3^n a_r \frac{\partial b_1}{\partial x_r} - L_1 \Sigma a_r \frac{\partial \log \alpha_h}{\partial x_r} = 0,$$

ovvero

$$(58) \quad \sum_1^n a_r \frac{\partial \frac{L_1}{\alpha_h}}{\partial x_r} - \sum_3^n \frac{a_r}{\alpha_h} \frac{\partial b_1}{\partial x_r} = 0,$$

talechè quando i rapporti  $\frac{\alpha_i}{\alpha_h}$  abbiano valori costanti  $\gamma_i$ , con che, come dicemmo, le

condizioni  $\Sigma a_r \frac{\partial \frac{\alpha_i}{\alpha_h}}{\partial x_r} = 0$  riescono soddisfatte, il valore di  $\alpha_h$  dovrà soddisfare alla equazione del prim'ordine

$$\sum_1^n a_r \frac{\partial \frac{L_1}{\alpha_h}}{\partial x_r} = \sum_3^n \gamma_r \frac{\partial b_1}{\partial x_r},$$

e in particolare quando le  $\gamma_3, \gamma_4, \dots, \gamma_{h-1}, \gamma_{h+1}, \dots$  e  $\gamma_n$  siano tutte zero, ciò che corrisponde al caso che siano zero tutte le  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  all'infuori della  $\alpha_h$ , e al tempo

stesso sia  $\frac{\partial b_1}{\partial x_h} = 0$ , la condizione (30) si ridurrà all'altra semplicissima  $\sum_1^n a_r \frac{\partial \frac{L_1}{\alpha_h}}{\partial x_r} = 0$ ,

la quale in particolare riuscirà soddisfatta quando si abbia  $\frac{L_1}{\alpha_h} = \text{cost.}$

In questo caso poi, avendosi da quest'ultima equazione o dalla (57)

$\sum_1^n a_r \frac{\partial \log \alpha_h}{\partial x_r} = \sum_1^n a_r \frac{\partial \log L_1}{\partial x_r}$ , se ne dedurrà che  $F(\log \alpha_h) = F(\log L_1)$ , e quindi la

(56) ci darà la formola seguente

$$\bar{L}_1 = 2L_1 - L_2 + F(\log L_1),$$

che lega  $\bar{L}_1$  alle due funzioni  $L_1$  e  $L_2$ .

S'intende però che perchè questi valori delle  $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$  siano possibili bisogna anche che soddisfino alle equazioni  $k_s b_1 + a_s M_1 = G_s - A_s - \alpha_s$  per  $s = 3, 4, \dots n$

e all'altra  $\frac{\partial b_1}{\partial x_h} = 0$  e  $\sum_1^n a_r \frac{\partial \frac{L_1}{\alpha_h}}{\partial x_h} = 0$ , dove  $b_1$  e  $L_1$  sono date dalle formole della Memoria precedente; e queste determineranno le  $G_3, G_4, \dots G_n$  e legheranno fra loro e con  $\alpha_h$  le altre quantità  $G_1, G_2$  e  $N$ ; e evidentemente la equazione (1) che così si avrà non potrà rientrare fra quelle alle quali sono applicabili le trasformazioni della Memoria precedente; come se le  $A_{r,s}$  saranno tutte costanti non ci rientrerà la (43) corrispondente (§ 15); e sebbene l'ultimo valore di  $\bar{L}_1$  combini per la forma coll'invariante  $L'_{11}$  che trovammo al § 28 della Memoria precedente applicando alla (1) la trasformazione di Laplace corrispondente al detto sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k_1$  e  $a_1$ , esso non corrisponde a questo invariante che nel caso attuale non può aversi.

19. Consideriamo ora in modo speciale il caso particolare di due sole variabili, supponendo al tempo stesso la equazione (1) ridotta alla forma tipica di Eulero-Laplace

$$(59) \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2} + G_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + G_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} + Nz + H = 0,$$

alla quale del resto (§ 30 della Memoria preced.) possono ridursi tutte le equazioni della classe (A) anche quando le variabili sono più di due; allora, avendosi  $A_{11} = A_{22} = 0$ ,  $2A_{12} = 1$ , se partiremo dal sistema  $k_1 = 1, k_2 = 0, a_1 = 0, a_2 = 1$  di valori delle  $k$  e  $a$ ,  $\alpha_1$  dovrà essere diversa da zero perchè  $a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2$  non sia zero, e avendosi ora

$$b_1 = G_1, \quad M_1 = G_2, \quad L_1 = N - G_1 G_2 - \frac{\partial G_1}{\partial x_1}, \quad L_2 = N - G_1 G_2 - \frac{\partial G_2}{\partial x_2},$$

le quantità  $b, M, L, l$ , e  $m$  da introdursi nelle nostre formole saranno ora le seguenti

$$b = G_1 - \alpha_1, \quad M = G_2 - \alpha_2, \quad L = L_1 + G_2 \alpha_1 + G_1 \alpha_2 - \alpha_1 \alpha_2 + \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1},$$

$$l = \frac{\frac{\partial \alpha_1}{\partial x_2}}{\alpha_1} = \frac{\partial \log \alpha_1}{\partial x_2}, \quad m = -\alpha_2 \frac{\partial \log \alpha_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_2},$$

e perciò la equazione (43) sarà ora

$$(60) \quad \frac{\partial^2 \theta}{\partial x_1 \partial x_2} + \left( G_1 - \frac{\partial \log \alpha_1}{\partial x_2} \right) \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + G_2 \frac{\partial \theta}{\partial x_2} + \\ + \left( N + \frac{\partial G_2}{\partial x_2} - \frac{\partial G_1}{\partial x_1} - G_2 \frac{\partial \log \alpha_1}{\partial x_2} + \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1} \right) \theta + H \left( G_1 - \alpha_1 - \frac{\partial \log \alpha_1}{\partial x_2} \right) - \frac{\partial H}{\partial x_2} = 0,$$

e per essa, a causa delle (54), avremo le formole seguenti

$$(61) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{L}_1 = L_1 + \frac{\partial G_2}{\partial x_2} - \frac{\partial G_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1} + \frac{\partial^2 \log \alpha_1}{\partial x_1 \partial x_2}, \\ \bar{L}_1 = L_2 + 2 \left( \frac{\partial G_2}{\partial x_2} - \frac{\partial G_1}{\partial x_1} \right) + \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1} + \frac{\partial^2 \log \alpha_1}{\partial x_1 \partial x_2}, \\ \bar{L}_2 = L_1 + \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1}, \\ \bar{L}_2 = L_2 + \frac{\partial G_2}{\partial x_2} - \frac{\partial G_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1}, \end{array} \right.$$

le due prime delle quali danno luogo anche all'altra

$$(62) \quad \bar{L}_1 = 2L_1 - L_2 + \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1} + \frac{\partial^2 \log \alpha_1}{\partial x_1 \partial x_2};$$

e insieme a queste avremo la equazione di condizione

$$(63) \quad \frac{\partial \frac{L_1}{\alpha_1}}{\partial x_2} + \frac{\partial G_2}{\partial x_2} - \frac{\partial G_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1} + \frac{\partial^2 \log \alpha_1}{\partial x_1 \partial x_2} = 0,$$

cui con semplici calcoli si riduce la (30), e che per essere  $L_1 - L_2 = \frac{\partial G_2}{\partial x_1} - \frac{\partial G_1}{\partial x_2}$  può anche scriversi così

$$(64) \quad \frac{\partial \frac{L_1}{\alpha_1}}{\partial x_2} + L_1 - L_2 + \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1} + \frac{\partial^2 \log \alpha_1}{\partial x_1 \partial x_2} = 0,$$

ovvero

$$\frac{\partial L_1}{\partial x_2} + L_1 \left( \alpha_1 - \frac{\partial \log \alpha_1}{\partial x_2} \right) - \alpha_1 L_2 + \alpha_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \alpha_1 + \frac{\partial \log \alpha_1}{\partial x_2} \right) = 0,$$

per modo che le precedenti potranno ridursi anche alle altre

$$(65) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{L}_1 = L_1 - \frac{\partial \frac{L_1}{\alpha_1}}{\partial x_2}, \\ \bar{L}_1 = L_2 - \frac{\partial \frac{L_1}{\alpha_1}}{\partial x_2} + \frac{\partial G_2}{\partial x_2} - \frac{\partial G_1}{\partial x_1} = L_2 - 2 \frac{\partial \frac{L_1}{\alpha_1}}{\partial x_2} - \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \alpha_1 + \frac{\partial \log \alpha_1}{\partial x_2} \right), \\ \bar{L}_2 = L_1 + \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1}, \\ \bar{L}_2 = L_2 - \frac{\partial \frac{L_1}{\alpha_1}}{\partial x_2} - \frac{\partial^2 \log \alpha_1}{\partial x_1 \partial x_2} = L_2 - \frac{\partial \bar{L}_2}{\partial x_2}, \end{array} \right.$$



che legano in modo semplice gli invarianti  $L_1$  e  $L_2$  della equazione (59) dalla quale si parte a quelli  $\bar{L}_1$  e  $\bar{L}_2$  della nuova sua trasformata in  $\theta$  (56).

E questo sempre nel supposto che se  $L_1$  e  $L_2$  sono gli invarianti qualsiasi (anche zero) della equazione (59) dalla quale si parte,  $\alpha_1$  non sia preso arbitrariamente, ma per esso sia preso uno qualsiasi degli integrali della equazione del secondo ordine (63) o (64) che viene dalla solita condizione (30), e che nel caso particolare di  $L_1 = 0$  prende la forma seguente:

$$-L_2 + \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1} + \frac{\partial^2 \log \alpha_1}{\partial x_1 \partial x_2} = 0,$$

che dopo una prima integrazione rispetto a  $x_1$  (che si fa immediatamente) si riduce ad una equazione di Riccati.

Il fatto poi che delle due quantità  $b$  e  $M$ , o  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , una doveva restare arbitraria (§ 12), nonchè l'altro che per essere  $b = G_1 - \alpha_1, \alpha_2$  non figura nè in  $\theta$  nè nella equazione (63) o (64), spiegano come la quantità stessa  $\alpha_2$  non venga affatto a figurare nella equazione trasformata in  $\theta$  (60), nè nelle formole successive, e resti del tutto arbitraria, per modo che potremo prendere sempre senz'altro  $\alpha_2 = 0$ .

20. È poi da osservare che come quando  $L_1$  o  $L_2$  non sono zero, sulla equazione (59) possono farsi le trasformazioni successive di Laplace giungendo così agli invarianti  $L'_{11}$  e  $L'_{22}$  del § 21 della Memoria precedente, senza tener conto degli altri  $L'_{12}$  e  $L'_2$ , che riproducono  $L_1$  e  $L_2$ , così sulla (60) quando  $\bar{L}_1$  o  $\bar{L}_2$  non sono zero possono farsi le stesse trasformazioni che daranno luogo ai nuovi invarianti analoghi  $\bar{L}'_{11}$  e  $\bar{L}'_{22}$  relativi alla (60) stessa.

E avendosi, quando  $L_1$  non è zero,

$$(66) \quad L'_{11} = 2L_1 - L_2 + \frac{\partial^2 \log L_1}{\partial x_1 \partial x_2},$$

se si osserverà che la prima delle (65) ci dà subito la seguente:

$$\frac{\alpha_1 \bar{L}_1}{L_1} = \alpha_1 + \frac{\partial \log \alpha_1}{\partial x_2} - \frac{\partial \log L_1}{\partial x_2},$$

e questa derivata rispetto a  $x_1$  e sommata colla precedente dà luogo all'altra

$$L'_{11} + \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \frac{\alpha_1 \bar{L}_1}{L_1} \right) = 2L_1 - L_2 + \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1} + \frac{\partial^2 \log \alpha_1}{\partial x_1 \partial x_2},$$

basterà tenere conto della (62) per trovare subito la formola

$$(67) \quad L'_{11} = \bar{L}_1 - \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \frac{\alpha_1 \bar{L}_1}{L_1} \right)$$

che lega gli invarianti  $L_1$  e  $L'_{11}$  della (59) all'invariante  $\bar{L}_1$  della equazione in  $\theta$  (60), nel supposto che  $L_1$  sia diverso da zero.

Similmente avendosi, quando  $\bar{L}_2$  non è zero,

$$(68) \quad \bar{L}'_{22} = 2\bar{L}_2 - \bar{L}_1 + \frac{\partial^2 \log \bar{L}_2}{\partial x_1 \partial x_2},$$

se si osserverà che dalla quarta delle (65) si ha subito la seguente

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_1 L_2}{\bar{L}_2} + \frac{\partial \log \alpha_1}{\partial x_2} - \frac{\partial \log \bar{L}_2}{\partial x_2},$$

e questa derivata rispetto a  $x_1$  e sommata colla precedente dà luogo all'altra

$$\bar{L}'_{22} + \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1} = 2\bar{L}_2 - \bar{L}_1 + \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \frac{\alpha_1 L_2}{\bar{L}_2} \right) + \frac{\partial^2 \log \alpha_1}{\partial x_1 \partial x_2},$$

basterà tenere conto della terza delle (61) e della (62) per trovare subito la formola

$$(69) \quad \bar{L}'_{22} = L_2 + \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \frac{\alpha_1 L_2}{\bar{L}_2} \right),$$

che lega gli invarianti  $\bar{L}_2$  e  $\bar{L}'_{22}$  della equazione (60) in  $\theta$  all'invariante  $L_2$  della equazione data (59) in  $x$  quando  $\bar{L}_2$  non è zero.

Valendosi poi delle formole che legano fra loro  $L'_{11}$  e  $L'_{22}$  quando  $L_1$  e  $L_2$  non sono zero, come ad es. della seguente

$$L'_{11} + L'_{22} = L_1 + L_2 + \frac{\partial^2 \log L_1 L_2}{\partial x_1 \partial x_2}$$

che viene dal sommare la (66) con quella simile che dà  $L'_{22}$ , e valendosi dell'altra analoga

$$\bar{L}'_{11} + \bar{L}'_{22} = \bar{L}_1 + \bar{L}_2 + \frac{\partial^2 \log \bar{L}_1 \bar{L}_2}{\partial x_1 \partial x_2}$$

quando  $\bar{L}_1$  e  $\bar{L}_2$  non sono zero, si potranno avere altre formole che legano gl'invarianti  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L'_{22}$  della (59) all'invariante  $\bar{L}_1$  della (60), e quelli  $\bar{L}_1$ ,  $\bar{L}_2$  e  $\bar{L}'_{11}$  della (60) all'invariante  $L_2$  della (59).

21. Le formole precedenti legano, come abbiamo detto, gli invarianti della equazione (59) con quelli della equazione (60); e se si ha riguardo più specialmente alla prima e quarta delle (65) e alle (67) e (69) si vede che se sarà zero quell'invariante  $L_1$  della equazione (59), che corrisponde al sistema di valori  $(k, a)$  coi quali è fatta la trasformazione della (59) stessa nella (60), lo stesso sarà dell'invariante  $\bar{L}_1$  di quest'ultima equazione ma non inversamente; e se sarà zero l'invariante  $\bar{L}_2$  della (60), lo stesso sarà di quello corrispondente  $L_2$  della (59), ma non inversamente; e se  $\bar{L}_1$  sarà zero allora o sarà zero anche  $L_1$ , o non essendo zero  $L_1$  si annullerà  $L'_{11}$ ; e infine se sarà zero  $L_2$  allora o lo sarà anche  $\bar{L}_2$ , o non essendo zero  $\bar{L}_2$  sarà zero  $L'_{22}$ .

In seguito a questo, esaminando ora i vari casi che possono presentarsi, si potrà dire evidentemente che quando fatto il passaggio dalla equazione (59) alla (60) con l'uno o coll'altro dei due sistemi di valori di  $k$  e  $a$  p. es. col primo  $(k, a)$ , si trovi che una di queste due equazioni risulta integrabile col processo di Eulero per mezzo dell'uno o dell'altro di quei sistemi di valori di  $k$  e  $a$ , allora l'altra [delle stesse equazioni] lo sarà pure cogli stessi valori di  $k$  e  $a$  e collo stesso processo di Eulero, o con quello di Eulero-Laplace passando alla equazione che si ottiene colla prima trasformazione di Laplace; e quando il processo di integrazione di Eulero non sia immediatamente applicabile nè all'una nè all'altra di quelle equazioni, non è escluso che possa ancora applicarsi per l'una o per l'altra quello di Eulero-Laplace alla prima trasformazione o a una delle successive, come non è escluso che facendo il passaggio dalla equazione (59) alla (60) al sistema coniugato di valori delle  $k$  e  $a$  si giunga ancora a una equazione immediatamente integrabile col processo di Eulero; e in ogni caso, integrata una di queste equazioni, si potrà ottenere subito anche l'integrale dell'altra dietro quanto si disse al § 5.

Queste circostanze speciali per le equazioni (59) a due variabili, per quanto molto notevoli per sè, possono evidentemente in alcuni casi togliere ai nostri processi una parte della loro importanza; però anche in questi casi delle equazioni di Eulero-Laplace a due variabili immediatamente integrabili essi hanno sempre il vantaggio di condurre da equazioni che sono subito integrabili coi processi di Eulero ad altre che sono integrabili tanto con lo stesso processo o con quello di Eulero-Laplace, quanto con quello da me segnalato al § 5; mentre per altre equazioni pure di Eulero-Laplace a due variabili, come per le equazioni a più variabili e a coefficienti  $A_r$ , non tutti costanti, possono i nostri processi servire anche in casi nei quali le integrazioni coi processi di Eulero-Laplace non possono farsi certamente (§ 15).

22. A fare risaltare sempre più l'importanza di questi studi, costruiremo ora effettivamente equazioni della forma (1) per le quali non sono affatto applicabili i processi di integrazione della Memoria precedente, mentre questi processi si applicano alle equazioni (43) che da esse derivano.

Fermiamoci per semplicità al caso di tre variabili, e prendiamo due sistemi  $k_1, k_2, k_3$  e  $a_1, a_2, a_3$  di valori delle  $k$  e  $a$  tali che non solo il determinante  $\Delta = k_1 a_2 - k_2 a_1$ , ma anche l'altro

$$(70) \quad \begin{vmatrix} k_1 & a_1 & K_1 - A_1 \\ k_2 & a_2 & K_2 - A_2 \\ k_3 & a_3 & K_3 - A_3 \end{vmatrix}$$

nel quale  $K_r = \sum_1^3 a_r \frac{\partial k_r}{\partial x_r}$ ,  $A_r = \sum_1^3 k_r \frac{\partial a_r}{\partial x_r}$ , abbia valori diversi da zero; e sia  $g$  il valore di quest'ultimo determinante. Ciò avverrà per es. quando per le  $a_1, a_2, a_3, k_1$  e  $k_2$  siano prese quantità costanti, e  $k_3$  sia presa in modo che la quantità  $K_3 = a_1 \frac{\partial k_3}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial k_3}{\partial x_2} + a_3 \frac{\partial k_3}{\partial x_3}$  abbia un valore diverso da zero che sarà  $\frac{g}{\Delta}$ .

Scelte in tal guisa le  $k$  e  $a$ , si prendano pei coefficienti  $A_{r,s}$  della (1) i valori  $\frac{k_r a_s + k_s a_r}{2}$ ; e le quantità  $G_1, G_2, G_3$  si prendano in modo che si abbia

$$(71) \quad \begin{vmatrix} k_1 & a_1 & G_1 - K_1 \\ k_2 & a_2 & G_2 - K_2 \\ k_3 & a_3 & G_3 - K_3 \end{vmatrix} = -2g,$$

il che potrà sempre farsi; allora avremo evidentemente

$$\begin{vmatrix} k_1 & a_1 & G_1 - A_1 \\ k_2 & a_2 & G_2 - A_2 \\ k_3 & a_3 & G_3 - A_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} k_1 & a_1 & G_1 - K_1 \\ k_2 & a_2 & G_2 - K_2 \\ k_3 & a_3 & G_3 - K_3 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} k_1 & a_1 & K_1 - A_1 \\ k_2 & a_2 & K_2 - A_2 \\ k_3 & a_3 & K_3 - A_3 \end{vmatrix} = -g.$$

e per le (45) avremo

$$\begin{vmatrix} k_1 & a_1 & \bar{G}_1 - A_1 \\ k_2 & a_2 & \bar{G}_2 - A_2 \\ k_3 & a_3 & \bar{G}_3 - A_3 \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{vmatrix} k_1 & a_1 & \bar{G}_1 - K_1 \\ k_2 & a_2 & \bar{G}_2 - K_2 \\ k_3 & a_3 & \bar{G}_3 - K_3 \end{vmatrix} = -g,$$

per modo che la equazione (1) così costruita non sarà nè della classe (A) nè della classe (B) mentre la equazione corrispondente (43) sarà della classe (B), e ad essa saranno applicabili senz'altro i processi di integrazione della Memoria precedente quando per essa  $\bar{L}_1$  venga eguale allo zero.

E così mentre la equazione (1) che abbiamo costruita non potrà affatto essere integrabile coi processi della Memoria precedente perchè non rientra fra le equazioni ivi considerate, la (43) corrispondente invece quando per essa  $\bar{L}_1$  venga zero potrà essere integrata con quei processi; e allora dall'integrale di questa si trarrà anche l'integrale della stessa (1) per quanto dicemmo al § 5.

Però secondo quello che dicemmo nei paragrafi precedenti, perchè la (1) dia luogo alla (43) bisogna che fra i valori  $b, M, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, L_1$ , oltre alla solita relazione (30), si abbiano le relazioni

$$(72) \quad \begin{cases} k_1 b + a_1 M = G_1 - A_1 - \alpha_1, \\ k_2 b + a_2 M = G_2 - A_2 - \alpha_2, \\ k_3 b + a_3 M = G_3 - A_3 - \alpha_3, \end{cases}$$

e la condizione che si ha dalla (40) per  $s=3$  quando non è  $a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2 = 0$ , e la condizione (41) quando è  $a_2 \alpha_1 - a_1 \alpha_2 = 0$ , venendo a mancare in quest'ultimo caso la (42).

Ora se si suppone in particolare che  $a_1, a_2, a_3, k_1$  e  $k_2$  siano costanti, un modo per soddisfare a tutte queste condizioni è quello di prendere, come al § 18,  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ , con che avremo al tempo stesso  $l = \sum_1^3 a_r \frac{\partial \log \alpha_3}{\partial x_3}$ ,  $m=0$ , colle con-

dizioni

$$(73) \quad \begin{cases} k_1 b_1 + a_1 M_1 = G_1, \\ k_2 b_1 + a_2 M_1 = G_2, \\ k_3 b_1 + a_3 M_1 = G_3 - \alpha_3, \end{cases}$$

che vengono dalle (72) e coll'altra

$$(74) \quad a_1 \frac{\partial \frac{L_1}{\alpha_3}}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial \frac{L_1}{\alpha_3}}{\partial x_2} + a_3 \frac{\partial \frac{L_1}{\alpha_3}}{\partial x_3} = \frac{\partial b_1}{\partial x_3},$$

cui si riduce la (58) e che corrisponde alla (30), essendo ora

$$(75) \quad b_1 = \frac{a_2 G_1 - a_1 G_2}{\Delta}, \quad M_1 = - \frac{k_2 G_1 - k_1 G_2}{\Delta}$$

e

$$(76) \quad \bar{L}_1 = L_1 - \frac{2}{\Delta} \Sigma \left( A_{2r} \frac{\partial G_1}{\partial x_r} - A_{1r} \frac{\partial G_2}{\partial x_r} \right) + F(\log \alpha_3).$$

In questo caso, riducendosi il determinante (70) a  $\Delta K_3$ , dovrà essere come già dicemmo

$$(77) \quad K_3 = a_1 \frac{\partial k_3}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial k_3}{\partial x_2} + a_3 \frac{\partial k_3}{\partial x_3} = \frac{g}{\Delta},$$

e quindi la (71) ci darà subito l'altra

$$(78) \quad \begin{vmatrix} k_1 & a_1 & G_1 \\ k_2 & a_2 & G_2 \\ k_3 & a_3 & G_3 \end{vmatrix} = -g;$$

e per questa e perchè per le (73) deve essere

$$\begin{vmatrix} k_1 & a_1 & G_1 \\ k_2 & a_2 & G_2 \\ k_3 & a_3 & G_3 - \alpha_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} k_1 & a_1 & G_1 \\ k_2 & a_2 & G_2 \\ k_3 & a_3 & G_3 \end{vmatrix} - \Delta \alpha_3 = 0$$

si vede che dovremo avere  $\alpha_3 = -\frac{g}{\Delta}$ , con che la (74) si ridurrà alla seguente

$$(79) \quad a_1 \frac{\partial \frac{L_1}{g}}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial \frac{L_1}{g}}{\partial x_2} + a_3 \frac{\partial \frac{L_1}{g}}{\partial x_3} = -\frac{1}{\Delta} \frac{\partial b_1}{\partial x_3},$$

e sarà ora per la (76)

$$(80) \quad \bar{L}_1 = L_1 - \frac{2}{\Delta} \Sigma \left( A_{2r} \frac{\partial G_1}{\partial x_r} - A_{1r} \frac{\partial G_2}{\partial x_r} \right) + F(\log g).$$

Ne segue che dati comunque  $G_1$  e  $G_2$  e determinati quindi  $b_1$  e  $M_1$  colle due prime delle (73), la (79) ci determinerà  $\frac{L_1}{g}$ , e allora se  $g$  sarà stato dato (esso pure comunque, ma diverso da zero) risulterà determinato anche  $L_1$  e quindi  $N$ ; e viceversa se sarà stato dato  $N$  verrà determinato  $L_1$  e quindi  $g$ , e il valore di  $\bar{L}_1$  risulterà completamente determinato dalla (80), come verranno determinati  $K_3$  e  $G_3$  dalle (77) e (78), e con queste tutta la equazione (1); e basterà quindi che  $G_1, G_2$  e  $b$ , o  $G_1, G_2$  e  $N$  siano stati presi convenientemente perchè si abbia  $\bar{L}_1 = 0$ , e così risulteranno integrabili la equazione (43) coi processi della Memoria precedente, e la (1) con quelli del § 5 di questa; e ciò mentre la stessa equazione (1) dalla quale si parte non è nè della classe (A) nè della classe (B) e ad essa quindi non si applicano i processi della Memoria precedente che si applicano invece alla equazione corrispondente (43).

23. In particolare se prenderemo anche  $G_1, G_2$  e  $N$  costanti, con che anche  $b_1, M_1$  e  $L_1$  lo saranno e avremo per le formole della Memoria precedente

$$L_1 = N + \frac{A_{11} G_2^2 - 2 A_{12} G_1 G_2 + A_{22} G_1^2}{A^2}, \text{ la equazione (74) diverrà } \sum a_r \frac{\partial \frac{L_1}{g}}{\partial x_r} = 0,$$

o  $\sum a_r \frac{\partial g}{\partial x_r} = 0$ , o  $\sum a_r \frac{\partial \log g}{\partial x_r} = 0$ , e ci darà conseguentemente  $\sum k_s \frac{\partial}{\partial x_s} \left( \sum a_r \frac{\partial \log g}{\partial x_r} \right) = 0$ ,

cioè  $F(\log g) = 0$ , per modo che sarà  $\bar{L}_1 = L$ ; e se avremo preso

$$N = - \frac{A_{11} G_2^2 - 2 A_{12} G_1 G_2 + A_{22} G_1^2}{A^2}, \text{ con che } L_1 \text{ sarà zero (senza però che questo}$$

porti che la equazione (1) sia del tipo di quelle della Memoria precedente perchè essa non sarà nè di classe (A) nè di classe (B)), avremo appunto  $\bar{L}_1 = 0$ .

In questo caso, dovendo aversi  $\sum a_r \frac{\partial g}{\partial x_r} = 0$ , sarà evidentemente

$g = \varphi(a_2 x_1 - a_1 x_2, a_3 x_1 - a_1 x_3)$ , essendo  $\varphi$  il simbolo di una funzione arbitraria che potrà prendersi come si vorrà; e se p. es.  $a_1$  sarà diverso da zero, la (77) ci darà colla integrazione

$$(81) \quad k_2 = \frac{\varphi}{a_1 A} x_1 + \psi(a_2 x_1 - a_1 x_2, a_3 x_1 - a_1 x_3),$$

essendo  $\psi$  un'altra funzione arbitraria; e la equazione (1) che così abbiamo costruita sarà la seguente:

$$(82) \quad a_1 k_1 \frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2} + a_2 k_2 \frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2} + a_3 k_3 \frac{\partial^2 z}{\partial x_3^2} + (a_1 k_2 + a_2 k_1) \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2} +$$

$$+ (a_1 k_3 + a_3 k_1) \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_3} + (a_2 k_3 + a_3 k_2) \frac{\partial^2 z}{\partial x_2 \partial x_3} + G_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + G_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} +$$

$$+ G_3 \frac{\partial z}{\partial x_3} - \frac{A_{11} G_2^2 - 2 A_{12} G_1 G_2 + A_{22} G_1^2}{A^2} z = H$$

dove  $k_3$  è dato dalla formola (81),  $G_3$  è determinato dalla (78) cioè si ha

$$G_3 = \frac{(k_3 a_2 - k_2 a_3) G_1 + (k_1 a_3 - k_3 a_1) G_2}{A} - \frac{\varphi}{A},$$

e tutte le altre quantità che figurano nel primo membro sono costanti, e  $A_{11} = a_1 k_1$ ,  $2A_{12} = a_1 k_2 + a_2 k_1$ ,  $A_{22} = a_2 k_2$ .

Più particolarmente ancora supponendo  $G_1 = G_2 = 0$ , questa equazione diverrà

$$a_1 k_1 \frac{\partial^2 z}{\partial x_1^2} + a_2 k_2 \frac{\partial^2 z}{\partial x_2^2} + a_3 k_3 \frac{\partial^2 z}{\partial x_3^2} + (a_1 k_2 + a_2 k_1) \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2} + \\ + (a_1 k_3 + a_3 k_1) \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_3} + (a_2 k_3 + a_3 k_2) \frac{\partial^2 z}{\partial x_2 \partial x_3} - \frac{\varphi}{A} \frac{\partial z}{\partial x_3} = H$$

essendo ancora  $k_3$  determinato dalla (81).

Nel caso poi della equazione (82), osservando che pei valori precedenti di  $G_3$ ,  $K_3$  e  $g$  si ha  $G_3 + K_3 = \frac{(k_3 a_2 - k_2 a_3) G_1 + (k_1 a_3 - k_3 a_1) G_2}{A}$  e che  $l = m = 0$ ,  $b = b_1 = M = M_1 = 0$ , si trova subito che la equazione (49) corrispondente è la seguente

$$a_1 k_1 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x_1^2} + a_2 k_2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x_2^2} + a_3 k_3 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x_3^2} + (a_1 k_2 + a_2 k_1) \frac{\partial^2 \theta}{\partial x_1 \partial x_2} + \\ + (a_1 k_3 + a_3 k_1) \frac{\partial^2 \theta}{\partial x_1 \partial x_3} + (a_2 k_3 + a_3 k_2) \frac{\partial^2 \theta}{\partial x_2 \partial x_3} + G_1 \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + G_2 \frac{\partial \theta}{\partial x_2} + \\ + \frac{(k_3 a_2 - k_2 a_3) G_1 + (k_1 a_3 - k_3 a_1) G_2}{A} \frac{\partial \theta}{\partial x_3} - \frac{A_{11} G_2^2 - 2A_{12} G_1 G_2 + A_{22} G_1^2}{A^2} \theta = \\ = a_1 \frac{\partial H}{\partial x_1} + a_2 \frac{\partial H}{\partial x_2} + a_3 \frac{\partial H}{\partial x_3},$$

che è evidentemente della classe (B) e per essa si ha  $\bar{L}_1 = 0$ .

E così prendendo per es.  $k_1 = 0$ ,  $k_2 = 1$ ,  $a_1 = 1$ ,  $a_2 = 0$ ,  $a_3 = 0$  e quindi  $k_3 = x_1 \varphi(x_2, x_3) + \psi(x_2, x_3)$  si troverà che la equazione

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2} + k_3 \frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_3} + G_1 \frac{\partial z}{\partial x_1} + G_2 \frac{\partial z}{\partial x_2} - (k_3 G_2 + \varphi) \frac{\partial z}{\partial x_3} + G_1 G_2 z = H,$$

nella quale  $G_1$  e  $G_2$  sono costanti, e  $k_3$  ha il valore ora indicato, sarà integrabile coi processi del § 5 per mezzo della equazione

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x_1 \partial x_2} + k_3 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x_1 \partial x_3} + G_1 \frac{\partial \theta}{\partial x_1} + G_2 \frac{\partial \theta}{\partial x_2} - k_3 G_2 \frac{\partial \theta}{\partial x_3} + G_1 G_2 \theta = \frac{\partial H}{\partial x_1},$$

alla quale sono applicabili i processi d'integrazione della Memoria precedente.

24. Prima di por fine a questi studi facciamo anche le osservazioni seguenti d'ordine generale.

Ammettiamo che nella equazione (1), sia essa o nò delle classi (A) o (B), si muti  $z$  in  $\lambda Z$  essendo  $\lambda$  una funzione qualsiasi di  $x_1, x_2, \dots, x_n$ .

Per quanto si disse al § 23 della Memoria precedente, i coefficienti  $A_r$  nella equazione trasformata in  $Z$  non rimarranno alterati, e gli altri  $(G_s), (N)$ , e  $(H)$  verranno determinati dalle formole

$$(83) (G_s) = G_s + a_s \lambda_k + k_s \lambda_a, \quad (N) = N + \frac{1}{\lambda} F(\lambda) + \pi(\log \lambda), \quad (H) = \frac{H}{\lambda},$$

essendo  $\lambda_k = \sum k_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r}$ ,  $\lambda_a = \sum a_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r}$ , e in generale  $\pi(t) = \sum G_r \frac{\partial t}{\partial x_r}$ .

Allora avendo riguardo alle solite equazioni

$$(84) \quad k_s b + a_s M = G_s - A_s - \alpha_s, \quad (s = 1, 2, \dots, n)$$

che determinano le  $\alpha_s$ , si vede che si soddisfarà a queste equazioni anche per la equazione in  $Z$  corrispondente alla (1) prendendo ancora le stesse  $\alpha_s$  che precedentemente, quando s'intenda che le  $b_1$ , e  $M_1$ , e così le  $b$  e  $M$  si mutino in  $b_1 + \lambda_a$ ,

$M_1 + \lambda_k$ ,  $b + \lambda_a$ ,  $M + \lambda_k$ , con che se  $L$  sarà il solito valore  $N - Mb - \sum k_r \frac{\partial b}{\partial x_r}$

che ha  $L$  per la equazione (1) corrispondente ai valori che saranno stati scelti per  $b$  e  $M$ , per quello  $(L)$  che corrisponderà alla nuova equazione in  $Z$  avremo la formola

$$(L) = L + \frac{1}{\lambda} F(\lambda) + \pi(\log \lambda) - (b \lambda_k + M \lambda_a) - \lambda_a \lambda_k - \sum k_r \frac{\partial \lambda_a}{\partial x_r},$$

la quale, per essere, a causa dei valori superiori di  $\lambda_k$  e  $\lambda_a$  e delle (84),

$$b \lambda_k + M \lambda_a = \sum (b k_r + M a_r) \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} = \sum (G_r - A_r) \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} - \sum a_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r},$$

ripetendo i calcoli che si fecero al detto § 23 della Memoria precedente si riduce subito all'altra

$$(L) = L + \sum a_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r},$$

la quale mentre ci mostra, come già sapevasi, che  $L$  rimarrà ancora lo stesso, e sarà quindi un invariante se la  $\alpha_r$  saranno tutte zero, cioè nel caso in cui la equazione (1) sia almeno della classe (B) e ad essa sia applicabile il sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$ , ci mostra altresì che fuori di questo caso  $L$  non sarà più un invariante per qualsiasi moltiplicatore  $\lambda$ , ma rimarrà ancora lo stesso se per questo

moltiplicatore  $\lambda$  sarà preso un integrale qualsiasi della equazione  $\sum a_r \frac{\partial \lambda}{\partial x_r} = 0$ , e

potrà ridursi ad avere un valore qualunque  $\Omega$  quando per  $\lambda$  si prenda un integrale qualsiasi della equazione  $\sum a_r \frac{\partial \lambda}{\partial x_r} = (\Omega - L)\lambda$ .



Ne segue inoltre che il primo membro della equazione (30) che verrà a corrispondere alla nuova equazione in Z sarà quello stesso della stessa equazione coll'aggiunta della quantità

$$\sum a_s \frac{\partial}{\partial x_s} \left( \sum \alpha_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} \right) - \sum \alpha_s \frac{\partial}{\partial x_s} \left( \sum a_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} \right) - l \sum \alpha_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} - m \sum \alpha_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r}$$

che, eseguendo le derivazioni nei primi due termini, e valendosi delle (27) si trova che è identicamente nulla; quindi questa equazione (30) rimarrà la stessa anche per la equazione in Z, e conseguentemente quando le  $\alpha_s$  scelte servano al passaggio dalla equazione (1) in  $z$  alla (43) in  $\theta$ , esse serviranno anche al passaggio dalla nuova equazione in Z alla (43) in  $\Theta$  che le corrisponderà.

Quanto poi al valore  $(\bar{L}_1)$  di  $\bar{L}_1$  che corrisponderà alla nuova equazione in  $\Theta$ , è chiaro che si dedurrà dalla formola (50) o (51) mutandovi soltanto le  $G_1$  e  $G_2$  nelle  $(G_1)$  e  $(G_2)$  date sopra dalle (83), e  $L_1$  nel valore  $(L_1)$  che si ha per la nuova equazione in Z quando per le  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  si prendano valori convenienti  $\alpha'_1, \alpha'_2, \dots, \alpha'_n$  dei quali i primi due siano zero; cioè converrà sostituire per  $G_1, G_2$ , e  $L_1$  rispettivamente  $G_1 + a_1 \lambda_k + k_1 \lambda_a$ ,  $G_2 + a_2 \lambda_k + k_2 \lambda_a$ ,  $L_1 + \sum \alpha'_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r}$ ; e quindi il nuovo valore  $(\bar{L}_1)$  sarà

$$(\bar{L}_1) = \bar{L}_1 + \sum \alpha'_r \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r} + \sum \alpha_r \frac{\partial \lambda_k}{\partial x_r} - \sum k_r \frac{\partial \lambda_a}{\partial x_r} + \beta \lambda_a - \alpha \lambda_k;$$

e poichè avendo riguardo ai valori di  $\lambda_a, \lambda_k$ , e  $\alpha$  e  $\beta$  si trova subito che

$$\begin{aligned} \sum a_r \frac{\partial \lambda_k}{\partial x_r} - \sum k_r \frac{\partial \lambda_a}{\partial x_r} &= \sum (K_r - A_r) \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r}, \\ \beta \lambda_a - \alpha \lambda_k &= \sum \frac{(k_2 a_r - a_2 k_r) (K_1 - A_1) + (a_1 k_r - a_r k_1) (K_2 - A_2)}{A} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r}, \end{aligned}$$

e per essere

$$\begin{aligned} k_1 (b_1 - \lambda_a) + a_1 (M_1 - \lambda_k) &= G_1 - A_1 \\ k_2 (b_1 - \lambda_a) + a_2 (M_1 - \lambda_k) &= G_2 - A_2 \\ k_r (b_1 - \lambda_a) + a_r (M_1 - \lambda_k) &= G_r - A_r - \alpha'_r, \end{aligned}$$

si ha anche la formola

$$\alpha'_r = G_r - A_r + \frac{(k_2 a_r - a_2 k_r) (G_1 - A_1) + (a_1 k_r - a_r k_1) (G_2 - A_2)}{A},$$

che vale anche per  $r = 1$ , e  $r = 2$ , sostituendo in  $(L_1)$  si troverà subito

$$(\bar{L}_1) = \bar{L}_1 + \frac{1}{A} \sum \left\{ \begin{vmatrix} k_1 & a_1 & G_1 - A_1 \\ k_2 & a_2 & G_2 - A_2 \\ k_r & a_r & G_r - A_r \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} k_1 & a_1 & K_1 - A_1 \\ k_2 & a_2 & K_2 - A_2 \\ k_r & a_r & K_r - A_r \end{vmatrix} \right\} \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r},$$

ovvero per le (44)

$$(\bar{L}_1) = \bar{L}_1 + \frac{1}{A} \sum \left| \begin{array}{ccc} k_1 & a_1 & \bar{G}_1 - A_1 \\ k_2 & a_2 & \bar{G}_2 - A_2 \\ k_r & a_r & \bar{G}_r - A_r \end{array} \right| \frac{\partial \log \lambda}{\partial x_r},$$

dove le  $\bar{G}_1, \bar{G}_2, \dots, \bar{G}_n$  sono al solito i coefficienti delle derivate del prim'ordine dalla equazione trasformata in  $\theta$  (43); e così il valore di  $(\bar{L}_1)$  relativo alla nuova equazione in  $\theta$  analoga alla (43) sarà ancora quello  $\bar{L}_1$  relativo a questa equazione (43) in  $\theta$  quando, essendo o nò la (1) di classe (A) o (B), la (43) risulti di classe (B) per esserle applicabile la trasformazione corrispondente al sistema  $(k, a)$  di valori delle  $k$  e  $a$  dalla quale si parte, ma fuori di questo caso il nuovo valore non sarà uguale al primitivo  $\bar{L}_1$ , o avrà un valore dato qualsiasi  $\bar{Q}$ , altro che quando pel moltiplicatore  $\lambda$  si prendano valori speciali che in quest'ultimo caso devono essere integrali della equazione

$$\frac{1}{A} \sum \left| \begin{array}{ccc} k_1 & a_1 & \bar{G}_1 - A_1 \\ k_2 & a_2 & \bar{G}_2 - A_2 \\ k_r & a_r & \bar{G}_r - A_r \end{array} \right| \frac{\partial \lambda}{\partial x_r} = (\bar{Q} - \bar{L}_1) \lambda.$$

---

Contributo allo studio dei riflessi spinali.  
(Ricerche sperimentali).

Memoria del Corrisp. GIULIO FANO

*presentata durante le ferie accademiche del 1902.*

(con due tavole)

---

INTRODUZIONE.

Gli intimi cangiamenti degli apparecchi nervosi si manifestano in tre modi diversi; con atti riflessi più o meno larvati, più o meno complicati che si possono o si debbono attribuire a stimoli esterni; con processi automatici che si rivelano per la loro indipendenza dalle condizioni esteriori, per la relativa indifferenza agli stimoli e spesso per un decorso periodico più o meno regolare; con fatti di inibizione che consistono in fenomeni centrali o periferici di arresto e che, in alcuni casi almeno, è lecito considerare come il sottostrato funzionale di quelle estrinsecazioni che noi supponiamo siano collegate ad un processo psichico. Noi siamo condotti a pensare ora che tutte queste manifestazioni funzionali dipendano, in gran parte, da condizioni metaboliche particolari. Infatti gli atti riflessi si determinano quando uno stimolo provoca nell'organismo, nell'organo o nell'elemento colpito, un'esplosione e quindi la liberazione di forze vive, determinata dalla disintegrazione, parziale o totale, di molecole complesse che racchiudono una certa somma di energia di costituzione. Ma chi ben guardi dovrà riconoscere che l'atto riflesso non implica soltanto la capacità esplosiva nella sostanza eccitabile, bensì anche quella di accumulare materie dinamogene. Il fatto catabolico, la funzione responsiva, sono atti accidentali dovuti all'eventuale presenza di uno stimolo; ma ciò che determina la capacità a rispondere è il fatto anabolico, l'attitudine ad accumulare energia, l'irritabilità nutritiva di Bernard. In alcuni organi o parti di organi, soprattutto quelli che mantengono un carattere embrionale, e probabilmente grazie appunto al loro carattere embrionale, insieme alla elaborazione di materie dinamogene si ha quella pure di stimoli nell'interno degli elementi cellulari, e da ciò il carattere automatico delle loro manifestazioni. In ogni modo però una funzione qualunque di movimento è, nel momento della sua estrinsecazione, l'effetto di processi catabolici, di atti disintegrativi a calorie positive di formazione, pei quali l'energia tensiva si trasforma in forza viva. E in questo gli atti di movimento si differenziano fundamentalmente dagli atti inibitori, perchè questi

sono invece, a quanto pare, l'espressione di fatti opposti di anabolismo, di ricostruzione organica, di accumulo di energie di tensione, di processi endotermici. Sicchè gli atti di movimento e quelli inibitori sarebbero l'effetto di fatti chimici derivanti rispettivamente dai due poli opposti dell'attività metabolica, sicchè l'accumulo di energia e la dispersione di essa darebbero rispettivamente inibizione e movimento. Abbiamo inoltre buone ragioni per credere che questi due fatti si regolino vicendevolmente per una delle molte azioni antagonistiche che in parte osserviamo, in parte abbiamo ragione di intuire nell'organismo vivente. A questo proposito potremmo ricordare come i prodotti della disintegrazione siano da considerarsi come stimolo a quei processi di integrazione che ricostituiscono le energie perdute durante la funzione (<sup>1</sup>). Così si capisce come in organi dotati, pel loro carattere embrionale, di grandi poteri anabolici, il movimento nutritivo si esprima all'esterno in una forma di ritmo meccanico, del quale la fase contrattoria corrisponde al momento di maggiore catabolismo, e la espansoria al momento di massimo anabolismo, senza che vi sia bisogno di ammettere l'intervento di stimoli esterni. Il ritmo cardiaco è un esempio classico di questo avvicinarsi delle funzioni nutritive e meccaniche e di questa autoregolazione del metabolismo organico. Ma anche in altre parti, benchè indiretto, si manifestano con movimenti gli avvicendamenti nutritivi di cui abbiamo fatto parola, e specialmente nei centri nervosi, dove il metabolismo è molto attivo, e dove si osservano le estrinsecazioni più varie e più complesse della eccitabilità, della automaticità e della inibitorietà. Non è forse il centro respiratorio bulbare un esempio classico di capacità automatiche, che si manifestano in forma ritmica e persino, a somiglianza degli atri cardiaci, con oscillazioni del tono, come ebbero ad osservare il Mosso (<sup>2</sup>) e il Gad (<sup>3</sup>)? Rammentiamo a questo proposito che il Richet (<sup>4</sup>) potè dimostrare nella corteccia cerebrale una fase refrattaria, a somiglianza di quella che si dimostra nella rivoluzione cardiaca.

Malgrado l'importanza dei movimenti automatici, non dobbiamo però dimenticare che la maggior parte delle nostre manifestazioni di movimento consiste in azioni riflesse, che esse quindi sono dovute alla proprietà di reagire agli stimoli, in altre parole alla eccitabilità dei centri nervosi. Ma questa eccitabilità è dessa una proprietà costante, quando siano costanti le condizioni dell'ambiente, oppure, indipendentemente dall'ambiente, esterno od interno, non presenta essa variazioni di una periodicità più o meno regolare, che sarebbero determinate da avvicendamenti metabolici analoghi a quelli di cui abbiamo più sopra parlato? Insomma, oltre alle manifestazioni particolari che esprimono la funzione di ciascuna cellula o di ciascun gruppo di cellule, non vi sarebbe nei centri nervosi presi nel loro insieme, o in parti di essi, un ritmo particolare, o per meglio dire oscillazioni automatiche della eccitabilità quali ebbe ad intuire il

(<sup>1</sup>) Fano e Badano, *Sulle cause e sul significato delle oscillazioni del tono atriale nel cuore dell'Emys europaea*. Ricerche dedicate al prof. Luciani. Milano, 1900, pag. 83. *Sur les causes etc.* Archiv. ital. de Biol., t. XXXIV, pag. 301.

(<sup>2</sup>) Mosso, *La respirazione periodica e la respirazione superflua o di lusso*. Accademia dei Lincei, Mem. Cl. sc. fis., 1885.

(<sup>3</sup>) Gad, *Ueber automatische und reflectorische Athemcentren*. Arch. f. Physiol. 1886, S. 388.

(<sup>4</sup>) Richet, *La vibration nerveuse*. Revue scientifique, 1899, pag. 801.

Luciani <sup>(1)</sup> e che sarebbero l'espressione funzionale di un ritmo metabolico generale di detti centri?

Per indagare se ciò sussiste, ho pensato di studiare lungamente il decorso di un atto responsivo, ed ho scelto come oggetto di ricerca un movimento riflesso semplice, registrandone la forma, tenendo conto del momento dello stimolo e di quello delle reazioni motrici, per avere il tempo di reazione semplice.

Può sembrare strano che io abbia impresso a studiare un argomento già tanto investigato quale è quello del tempo di reazione e pel quale già esiste una ricchissima bibliografia. Dagli studi classici di Helmholtz <sup>(2)</sup>, alle ricerche di Rosenthal <sup>(3)</sup>, da quelli di Exner <sup>(4)</sup>, di Wundt <sup>(5)</sup>, e della sua scuola, ai numerosissimi usciti in questi ultimi tempi sopra tutto dai laboratori di psicologia in America non vi è, si può dire, campo più esplorato nella fisiologia. Non si vorrà certo che io riproduca qui tutta la letteratura dell'argomento, che ha dato luogo, del resto, a varie riviste sintetiche, e che non avrebbe a far molto col tema che io tratto, perchè, che io mi sappia, non si è ancora studiato ciò che ha richiamato in particolar modo la mia attenzione, e cioè il decorso degli atti riflessi per determinarne le eventuali variazioni nel tempo, e vedere se essi si modificano con una certa periodicità, indipendentemente o no dalla fatica.

A questo scopo ho pensato di colpire ad intervalli eguali, con uno stimolo perfettamente costante, un punto della periferia del corpo di un animale, e di continuare per un tempo più o meno lungo questa stimolazione in modo da provocare o da evitare gli effetti della fatica. Volli inoltre tracciare sul cilindro rotante il momento di ciascun stimolo e la curva di ciascuna reazione motrice, per ottenere registrati i singoli tempi di reazione di tutta la serie, come pure la forma e la intensità delle singole reazioni motrici. Così provocando regolarmente nei centri nervosi un eccitamento per mezzo di stimoli costanti e ad intervalli uguali e mantenendo invariate le altre condizioni esterne, e qualche volta anche semplificando, per quanto è possibile, le condizioni interne dell'organismo in esperimento, ho creduto di poter investigare se in realtà si riscontrassero nei centri nervosi oscillazioni della eccitabilità indipendenti dalle stimolazioni esteriori, e quindi di carattere automatico. E quando ciò si fosse constatato, consapevoli di quella solidarietà funzionale che riunisce tutti i centri nervosi e li fa insieme partecipi anche del più semplice atto riflesso <sup>(6)</sup>, si sarebbe dovuto stabilire quanto dipende dalle terminazioni periferiche dei nervi di senso, quanto dal midollo spinale, quanto dai centri encefalici, quanto finalmente dal muscolo stesso.

<sup>(1)</sup> Luciani, *Del fenomeno di Cheyne e Stokes in ordine alle dottrine del ritmo respiratorio*. Lo Sperimentale, 1879.

<sup>(2)</sup> Helmholtz, *Sitzungsberichte der Berliner Akademie*, 1854. S. 328.

<sup>(3)</sup> Rosenthal *Studien über Reflexe*. Berichte der Erlanger naturw. Gesellschaft, 1873.

<sup>(4)</sup> Exner, *Experimentelle Untersuchungen der einfachsten psychischen Prozesse*. Pflüger's Arch. 1873. S. 601.

<sup>(5)</sup> Wundt, *Untersuchungen zur Mechanik der Nerven und Nervencentren*, Erlangen, 1871.

<sup>(6)</sup> Vedi p. e. Pandi, *Der corticale Mechanismus der Reflexphänomene*. Pflüger's Archiv, 1895. S. 465.

Credo di aver così messo in chiaro lo scopo di queste mie ricerche, e le ragioni che mi condussero ad eseguirle. È tempo perciò che io descriva il modo col quale ho anzitutto risolto il lato tecnico del problema che mi sono proposto.

### Tecnica.

Il problema tecnico che io mi sono proposto consiste nella costruzione di un apparecchio che possa registrare insieme, sopra un cilindro affumicato e rotante con grande rapidità, il momento dello stimolo dato all'apertura, ed all'apertura soltanto, del circuito secondario di un apparecchio di induzione, e il tracciato della reazione motrice. Occorre che gli stimoli si succedano con assoluta regolarità e che si registrino sul cilindro rotante gli uni dopo gli altri ad intervalli eguali e che possano essere variati, d'intensità e frequenza, secondo le esigenze delle varie ricerche. Occorre che le penne registratrici del tempo e della contrazione responsiva tocchino il cilindro soltanto nell'attimo dell'azione, per evitare una sovrapposizione delle diverse curve, che renderebbe impossibile qualunque studio e sopra tutto qualunque determinazione di tempo e che inoltre al cilindro si possano imprimere velocità diverse. Ecco come ho risolto questo problema tecnico.

La forza motrice del sistema è data da un motorino elettrico a corrente continua con avvolgimento in derivazione, di Siemens e Halske, della forza di HP 0,1 a 45 Volts, che dà 1700 giri, e che per mezzo di una puleggia a cono mette in movimento una seconda puleggia (vedi fig. 1 e 2) pure conica dell'apparecchio eccitatore e registratore insieme. Il motorino è messo in azione da una batteria di accumulatori Tudor di 150 Ampère-ore di capacità che danno in linea una tensione di circa 51 Volts, mantenuta costante da un inseritore automatico e ridotta a 45 Volts da un reostata in filo di metallo bianco. Ma oltre al circuito ad alta tensione, che alimenta il motorino, il mio laboratorio è provvisto di un secondo circuito a bassa tensione che si può utilizzare per mezzo di un inseritore a mano da 1-6 accumulatori, coi quali si provvede la corrente al rocchetto primario dell'induttore e del diapason registratore.

Sull'asse della puleggia dell'apparecchio vi è una vite senza fine, ingranata colla rispettiva ruota dentata, solidale colla parte rotante dell'apparecchio che conduce il cilindro, e trasmette il movimento all'apparecchio interruttore del circuito primario e secondario. Pel cilindro affumicato, sul quale si fanno le registrazioni, ho utilizzato un sostegno eseguito dalla « Cambridge scientific instrument Company ». Su una sporgenza del piede ho fatto mettere un sostegno a cavalletto entro il quale ruota un cilindro di ebanite che porta due placche metalliche isolate l'una dall'altra, e disposte in modo che esse non si corrispondano verticalmente che per una piccola parte della loro superficie. Su ciascuna di esse poggia, in un determinato momento, l'estremità di un paio di molle di metallo che sono congiunte ciascuna ad un serrafile, corrispondendo rispettivamente, il paio superiore alle estremità del circuito secondario, ed il paio inferiore alle estremità del circuito primario di un induttore a slitta. S'intende che i serrafilii sono fissi ed isolati gli uni dagli altri. Quando il cilindro

ruota, la prima delle placche metalliche che si presenta sotto le rispettive molle, è quella del cilindro inducente, ma l'animale in esperimento non riceve alcuna scossa, perchè il circuito secondario col quale soltanto è in rapporto, è ancora aperto. Questo poi si chiude, e continuando la rotazione viene successivamente ad aprirsi il circuito

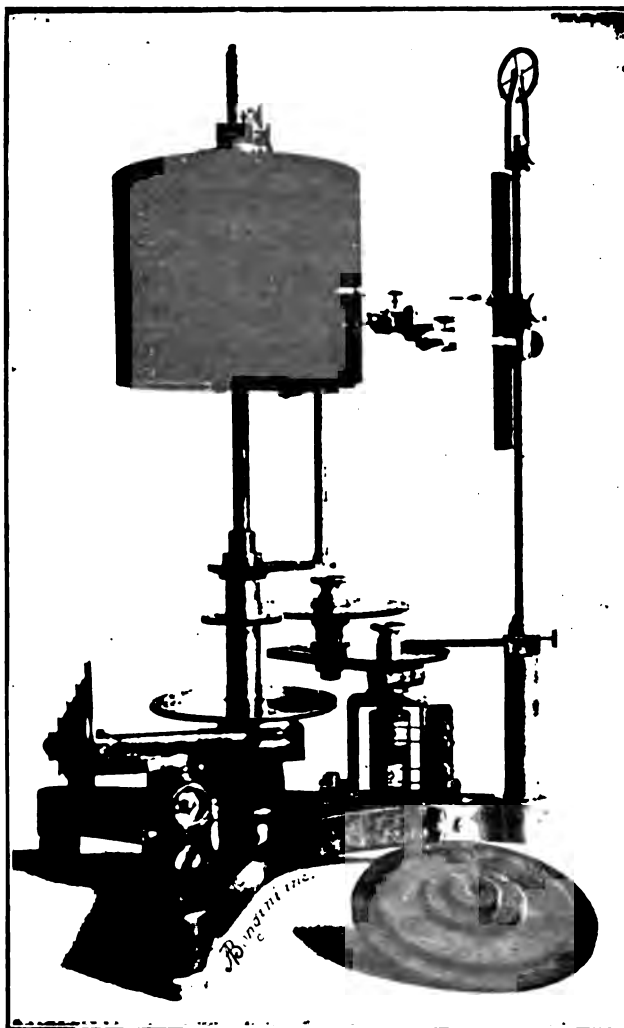


FIG. 1.

primario, quando le placche inferiori abbandonano le molle, e allora l'animale riceve una scossa di apertura.

E perchè l'apertura sia rapida e certa, l'ebanite è scavata nel punto nel quale cessa la placca. Poi si apre, naturalmente senza effetto, il circuito secondario, sicchè l'animale in esperimento riceve uno stimolo di apertura, e di apertura soltanto, ad ogni giro del cilindro di ebanite.

All'estremità superiore dell'asse del cilindro di ebanite si può fissare, per mezzo di una vite, una ruota dentata. Posseggo cinque di tali ruote che hanno rispettivamente 101, 201, 301, 401, 501 denti, in modo da poter ottenere a seconda della ruota impiegata uno stimolo ad ogni due, quattro, sei, otto o dieci giri. Questo effetto si ottiene per mezzo di un altro sistema di ruote, l'inferiore delle quali di cento denti s'ingrana con una delle ruote sopra citate, mentre la superiore di trecento denti s'ingrana con una di centocinquanta che è in relazione col cilindro rotante. Per poter sostituire le cinque ruote l'una all'altra e mantenerle sempre in rapporto colla ruota

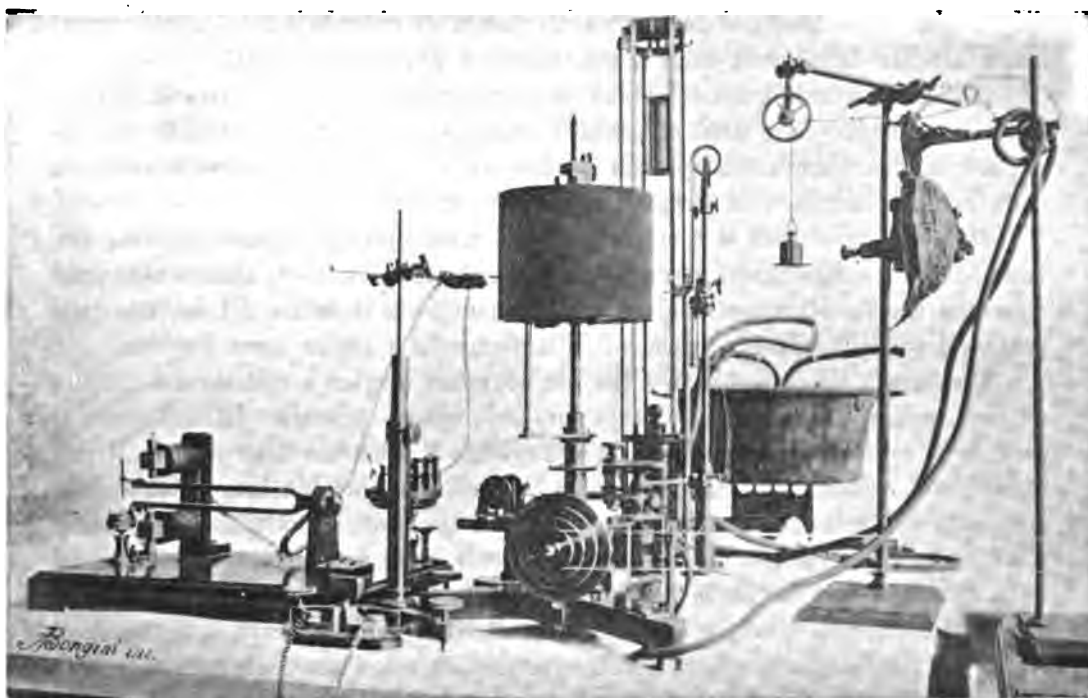


FIG. 2.

corrispondente di cento denti, benchè siano diverse di diametro, il cavalletto di sostegno porta un'asta scanalata che può rotare intorno al cilindro di ebanite, e grazie alla quale quelle possono essere avvicinate od allontanate.

Si capisce inoltre che le velocità così del cilindro affumicato come di quello di ebanite possono essere modificate variando i rapporti delle scanalature nelle puleggie coniche e nell'apparecchio, sicchè le velocità del cilindro possono essere di un giro, ossia di 50 cm. per 1 - 1,5 - 2 - 2,5 - 3 - 4 - 6 - 8 - 11 secondi, mentre le velocità del cilindro di ebanite possono essere rispettivamente di 2 - 4 - 6 - 8 - 10 volte minori di quelle del primo.

La vite che fissa la ruota di ingranaggio del cilindro di ebanite fissa pure sullo stesso asse una piccola placca metallica diversa per ciascuna ruota e la cui superficie



è data da due archi di cerchio concentrici, di differente raggio e diametralmente opposti, raccordati da due rette parallele. La porzione di arco di cerchio di maggiore diametro è per ciascuna placca in rapporto col diametro della rispettiva ruota. Questa placca gira solidale coll'asse del cilindro di ebanite e per la sua forma agisce in modo analogo ad un eccentrico. Infatti sopra di esso si appoggia, premuta da una molla antagonistica, l'estremità di un'asta che alla parte opposta è fissata ad un sostegno cilindrico posto sullo stesso piede, che porta il resto dell'apparecchio, ed è girevole sopra il proprio asse. I rapporti della placca coll'asta orizzontale e di questa con quella verticale girevole, fanno sì che quest'ultima ruota sopra il proprio asse di una frazione di cerchio, presentando un moto alternato di va e vieni ad ogni giro del cilindro di ebanite. E si capisce che la durata di ciascuna fase di questo movimento dipende dalla forma della placca metallica più volte ricordata.

Sull'asta verticale girevole stanno un segnale elettro-magnetico Deprez, che registra il momento dello stimolo, perchè è intercalato nel circuito primario dell'induttore, ed una disposizione speciale che descriverò fra poco, che scrive il momento della reazione motrice e la forma e la intensità di essa.

Da quanto si è detto si comprende che pel moto alternato impresso all'asta verticale, le penne registratrici verranno ad ogni giro del cilindro di ebanite avvicinate e successivamente allontanate dal tamburo girante, e che la durata del contatto delle penne col suddetto cilindro dipenderà dalla forma della placca sopra descritta.

Disponendo l'apparecchio in modo che le penne vengano a contatto del cilindro un poco prima del momento dell'apertura del circuito primario dell'induttore, si avrà, lo si capisce, segnato sul cilindro affumicato il momento dello stimolo, il momento della reazione motrice, e di questa un tracciato tanto più lungo quanto maggiore sarà la durata del contatto delle penne col tamburo. Per ottenere una registrazione esatta della reazione motrice, che sia esente dalle deformazioni presentate dai soliti sistemi a leva che danno sempre errori di curvatura più o meno gravi, gravissimi quando dal tracciato si voglia, misurando la distanza delle ordinate, determinare il tempo, ho fatto costruire un apparecchio speciale. In esso l'asta registratrice, formata da una leggera pagliuzza, coll'estremità opposta a quella che è in contatto col cilindro scorre per mezzo di tre carrucole (disposte in un'impalcatura triangolare) in due scanalature parallele all'asse del cilindro affumicato. L'impalcatura è appesa ad un filo che passa sul solco esterno di una carrucola fissata all'estremità superiore dell'asta verticale che porta le penne registratrici, in modo che il punto di tangenza del filo sopra la carrucola coincida coll'asse di rotazione di detta asta, sicchè il filo e quindi la penna non subiscono trazioni e perciò restano immobili durante le escursioni del sostegno. Il filo, dopo essere passato su questa prima carrucola, si avvolge attorno alla scanalatura esterna di una seconda puleggia (vedi fig. 2), e sopra essa si fissa. Concentrica a questa e ad essa solidale vi è una terza carrucola a gola molto più larga e di un diametro cinque volte minore sulla quale si avvolge, per tre volte, un filo che porta ad una estremità un piattino di bilancia carico di pesi. L'altra estremità del filo va alla parte dell'animale di cui si vogliono registrare i movimenti. In tal modo ciascun movimento è registrato, ingrandito cinque volte, da una leva che si muove su un piano parallelo all'asse del cilindro affumicato. Stando così l'apparecchio

si comprende che le curve andrebbero a fissarsi sempre nello stesso punto del cilindro o su punti molto contigui, mentre noi abbiamo bisogno che le singole curve succedentisi sul cilindro vadano distribuendosi l'una dopo l'altra ad intervalli perfettamente eguali. A questa esigenza della ricerca corrisponde la disposizione speciale che ho dato ai numeri dei denti delle ruote di ingranaggio. Giova ricordare infatti, che mentre tutte le ruote fisse sono provviste di denti in numero multiplo fra loro, per contro nella serie di ruote mobili il numero dei denti rappresenta dei multipli della ruota colla quale si ingranano più un dente. Questo dente in più fa sì che ad ogni giro del cilindro di ebanite il tamburo affumicato faccia un certo numero di giri interi più un centimetro. Sicchè le penne, ogniqualevolta vengono in contatto del cilindro affumicato, lo toccano con un centimetro di ritardo sopra la volta precedente. In tal modo i tracciati si seguono in una forma regolarmente asseriata, senza confondersi o sovrapporsi fra loro.

Di alcune disposizioni speciali per fissare l'animale e per eccitare alcune parti determinate di esso sarà fatto parola descrivendo le singole esperienze.

L'apparecchio descritto funziona regolarmente da tempo nel mio laboratorio: esso presenta notevoli vantaggi di carattere generale su quelli analoghi di Marey e di altri, dei quali, per la natura particolare delle mie ricerche, non avrei potuto evidentemente servirmi. Esso fu presentato al Congresso internazionale di Fisiologia in Cambridge <sup>(1)</sup>.

### Ricerche e risultati.

Colle mie prime ricerche ho voluto vedere se in realtà negli atti riflessi svolti da un organismo nelle condizioni sopra descritte, vi fossero quelle modificazioni periodiche, che, come dissi nella introduzione, credevo di poter supporre.

Come animale d'esperienza ho preferito l'*Emys europaea*. Ho fatto tale scelta perchè conosco molto bene questo chelonio, sul quale lavoro da molti anni, ed i suoi modi di reazione. Questi sono ridotti, quando l'animale è fissato, ad una forma veramente schematica, perchè consistono esclusivamente negli atti di ritirare gli arti, la coda ed il capo nello scudo. Questo rettile, inoltre, ha una resistenza enorme, immensamente maggiore di quella della rana, ed è capace di movimenti molto forti, tanto che ad ogni contrazione del capo o degli arti può sollevare facilmente parecchie centinaia di grammi di peso, all'altezza di parecchi centimetri. Alza quindi senza difficoltà anche la penna registratrice che pesa, è vero, soltanto nove grammi, ma che deve fare una escursione cinque volte maggiore di quella eseguita dall'organo del quale si registrano i movimenti.

Sarà bene che anzitutto ricordi qui brevemente i risultati ottenuti, sull'*Emys europaea* appunto, nelle mie ricerche *Sulla innervazione centrale dei movimenti volontari* <sup>(2)</sup>, perchè essi danno ragione di alcune delle indagini istituite nell'attuale lavoro.

<sup>(1)</sup> Fano. *Descrizione di un apparecchio registratore di ricerche cronometriche asseriate*. Journal of Physiology. Vol. XXIII. Supplement, pag. 70.

<sup>(2)</sup> Pubbl. del R. Istituto di studi superiori, Firenze, 1884.

Volendo in poche parole riassumere i risultati di quelle esperienze, lasciando le particolarità per arrestarci ai fatti più salienti, noi possiamo anzitutto dividere l'encefalo, da un punto di vista fisiologico, come il suo sviluppo ci ha appreso a scinderlo sotto l'aspetto morfologico; cioè in cervello posteriore o midolla allungata e cervelletto, in cervello medio o lobi ottici, in cervello anteriore, o talami ottici ed emisferi cerebrali, ammettendo inclusi in questi ultimi i corpi striati. Nella midolla allungata troviamo centri automatici che quando non siano inibiti sviluppano impulsi continui o periodici, i quali, coll'intervento del midollo spinale, si estrinsecano come movimenti coordinati. Questo segmento bulbo-spinale possiede inoltre evidenti capacità ritentive e anche con esso soltanto l'animale può provvedere alle funzioni di equilibrio. La demolizione del cervelletto non ha determinato alcuna notevole lesione di movimento. I lobi ottici manifestano particolari proprietà di arresto che possono condurre alla inibizione degli impulsi automatici bulbari, e ritardano e complicano gli atti responsivi dando a questi una maggior parvenza di adattamento ad uno scopo. È poi dagli emisferi cerebrali e dai talami ottici che partono gli impulsi ai movimenti volontari propriamente detti. Questi, nella testuggine palustre, non sono molto vari; essi si riassumono sopra tutto nella deambulazione, nella estensione e retrazione del collo e della coda, nei movimenti degli occhi, di masticazione e in quelli eseguiti per scavare cunicoli. Esse sono incapaci di compiere quegli atti complessi di prensione, di salto, di varie andature che caratterizzano altri animali. Il nuoto, in cui sono abilissime, non è in esse che una deambulazione leggermente modificata. Il movimento più complesso che esse sanno fare è quello di raddrizzarsi, quando siano state rovesciate. Ad eccezione di questo ultimo che dipende da condizioni e quindi da stimoli esterni speciali, tutti gli atti sopra ricordati si compiono continuamente con una certa regolarità periodica da una testuggine scerebrata, in conseguenza degli impulsi automatici bulbari.

Ma una testuggine normale si comporta ben diversamente, perchè essa non si muove già di continuo, ma soltanto a periodi e in tal maniera da apparire come spinta da qualche motivo, da qualche impulso ideomotore, o, come si suol dire, quando vuole. Come si esplica questo atto volitivo? Non è certo necessario che dal cervello parta uno stimolo coordinato per produrre un dato movimento, perchè quest'ultimo si trova organizzato nel midollo spinale, per quanto riguarda la sua coordinazione, mentre gli impulsi sono sempre, per così dire, in tensione nella midolla allungata; che se da questa non si svolgono, egli è per la potenza inibitrice esercitata dal cervello medio. Ma se il cervello anteriore toglie od attenua momentaneamente e parzialmente questa inibizione, allora gli impulsi automatici bulbari, seguendo le vie spinali aperte dall'eredità e dall'uso. e agendo sulle organizzazioni midollari, provocano un determinato movimento volontario. Come gli stimoli esteriori, secondo le osservazioni del Darwin, trasformano i movimenti automatici di circumnatazione delle piante in atti responsivi, così il cervello anteriore della testuggine palustre utilizza gli stimoli automatici in continua tensione nel bulbo per determinare le così dette azioni volontarie, che in ultima analisi sono pur esse movimenti responsivi.

Dobbiamo inoltre ricordare come da queste nostre ricerche risulti che gli impulsi volontari, estrinsecati dal cervello anteriore, non valgono soltanto ad attenuare o ad

abolire l'azione inibitrice che i lobi ottici esercitano sui centri automatici bulbari, ma possono anche aggiungersi a questi ultimi per aumentare l'energia e la complessità degli atti volitivi. Questo diceva diciotto anni or sono, nè avrei oggi a modificare un rigo; che anzi le nuove ricerche strutturali, le quali hanno dimostrato l'assenza di vie lunghe nel cervello dei cheloni, portano a questi miei risultati un validissimo appoggio morfologico, che li lumeggia in modo particolare.

Aggiungo che Adolfo Bickel nella sua *Beiträge zur Gehirnphysiologie der Schildkröte* <sup>(1)</sup>, comunica di aver ripetute le mie ricerche ed ottenuti gli stessi risultati.

Ed ora, finalmente, veniamo a studiare il decorso degli atti riflessi nell'*Emys europaea*. I riflessi che ho sottoposto alle mie ricerche sono quelli di retrazione dell'arto anteriore, dell'arto posteriore, del capo e del collo e quello di chiusura della bocca. Ho studiato i riflessi unilaterali degli arti anteriori e posteriori e quelli trasversi del treno posteriore. Per gli altri rapporti trasversi, ascendenti, discendenti, diagonali non ho ottenuto reazioni sufficientemente energiche per mettere in movimento il mio apparecchio registratore. Ma non ho insistito, in proposito, perchè ciò non ha importanza per lo scopo di queste mie ricerche.

Intanto ricordo gli elementi dei singoli archi diastaltici, servendomi della nomenclatura fissata dal Bojanus nella sua classica opera: *Anatome testudinis europaeae*, Vilna, 1819.

1.° RETRAZIONE DELLA TESTA E DEL COLLO. — Muscoli: *Retrahens capitis et colli*, *Longus colli*, *Rectus capitis posterior major*, *Longissimus dorsi*.

Nervi motori: *Cervicalis tertius, quartus, quintus, octavus, nonus* ed un ramo del *N. dorsalis primus, tertius, octavus*.

Nervi di senso: *Nervus inframaxillaris seu trigemini tertius ramus*.

Sede del riflesso: Limite anteriore, Nucleo sensitivo del quinto. Limite posteriore, Diciassettesima vertebra dorsale.

2.° RETRAZIONE DELL'ARTO ANTERIORE, — Muscoli: *Biceps brachii*, *Brachialis internus*, *Flexor profundus*.

Nervi motori: Rami del *Nervus medianus (Plexus brachialis)*.

Nervi di senso: *Nervi volae manus (N. mediani, R. internus)*.

Sede del riflesso: A livello delle vertebre cervicali settima, ottava, e nona o prima dorsale.

3.° RETRAZIONE DELL'ARTO POSTERIORE. — Muscoli: *Vastus externus*, *Vastus internus*, *Biceps cruris*, *Soleus*, *Flex. long. dig. pedis* ecc.

Nervi motori: Rami del *Plexus ischiadicus*.

Nervi di senso: *Nervus popliteus*, *N. plantaris internus* (Nervi ischiatici).

Sede del riflesso: Dalla diciottesima alla ventesima vertebra circa.

4.° CHIUSURA DELLA BOCCA. — Muscoli: *Temporalis*, *Pterygoideus*.

Nervi motori: *R. temporalis*, *N. inframaxillaris*, *Ramus buccinatorius*, *Ramus ad M. pterygoideum*.

Nervi di senso: Come per la retrazione del capo.

Sede del riflesso: Nucleo sensitivo-motore del trigemino.

<sup>(1)</sup> Arch. f. Physiol. 1901.

Si badi però che colla designazione della sede del riflesso non intendo di limitare ad essa il campo d'azione dell'atto responsivo.

Dopo ciò veniamo all'esperienza. L'animale è fissato diversamente a seconda del riflesso investigato, e quando si tratta di un riflesso unilaterale è collo stesso apparecchio che stimolo e mantengo in tensione la parte in esperimento. Per questo duplice scopo adopero una pinzetta (vedi fig. 3) simile a quelle che col nome di pinze di Hoffmann servono per stringere i tubi di gomma. L'asta inferiore di questa pinza

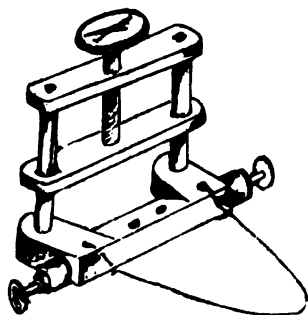


FIG. 3.

è in ebanite forata internamente lungo il suo asse, in modo che due fili metallici introdotti ciascuno da un estremità, vengano rispettivamente alla superficie passando per due fori trasversi fissandosi poi a due bottoncini metallici isolati e distanti fra loro circa 2,5 mm. Ciascun filo porta alla estremità esterna un serrafile, e l'asta di ebanite è provvista di un'ansa che per mezzo di un gancetto mette l'animale in rapporto colla funicella trasmettitrice dell'apparecchio di registrazione (vedi fig. 2).

Ai serrafile si fissano le estremità del circuito secondario. Il corpo dell'animale e, quando occorra, il capo vengono immobilizzati con morse di dimensioni adeguate.

Quanto alla pinza stimolatrice sopra descritta, quando si tratti della retrazione del capo e del collo o dei riflessi mascellari, viene applicata in modo che l'asta di ebanite penetri nella cavità boccale e tenga i bottoncini metallici, che portano lo stimolo, in contatto col pavimento della bocca; stringendo la vite in modo che l'asta inferiore venga ad appoggiarsi alla mascella ed a premerla, si fissa assai bene la suddetta pinza. Fatto questo, immobilizzato, come si disse, l'animale, messa l'ansa della pinza in rapporto col filo dell'apparecchio, e caricato il piattino da bilancia in maniera che la parte investigata rimanga in tensione, tutto è pronto per l'esperimento. Quando si faccia la ricerca sui riflessi unilaterali di un arto si adopera la stessa pinza, come si disse, per la stimolazione e per la trasmissione delle reazioni, appoggiando i bottoncini ad un'estremità dell'arto denudato dell'epidermide. Allorchè, per contro, si tratta di riflessi trasversi, lo stimolo si fa colla pinza e l'arto vien messo in rapporto coll'apparecchio per mezzo di un laccio.

Colle tartarughe, ad eccezione di casi speciali, che ricorderemo al momento opportuno, si è mantenuta sempre la stessa velocità del cilindro affumicato, quella cioè di un giro, pari a 50 cm., in cinque secondi. Si stimola alla fine di ogni sesto giro, cioè con trenta secondi di intervallo, sicchè si possono ottenere quarantasei curve asseriate per ogni linea del tracciato, a compiere la quale si impiegano ventitre minuti primi. Il tempo è registrato in centesimi di secondo, ed ogni oscillazione doppia del diapason occupa 1,25 mm.

Gli effetti ottenuti sono espressi dai tracciati. Lo studio delle curve ci ammaestrano sulla forma assoluta e relativa delle reazioni motrici.

A questo proposito osservo che il riflesso da me usato più comunemente in queste mie ricerche, fu quello omolaterale dell'arto posteriore. In questo caso il ri-

flesso è dato da un movimento di flessione della coscia, col quale l'animale tenta di nascondere l'arto sotto lo scudo, al quale segue, con notevole ritardo, un atto, pure di flessione del piede. Quest' ultimo si vede tracciato con un rialzo nella fase espansoria della curva, al quale qualche volta succedono altre piccole oscillazioni che vanno gradatamente affievolendosi e che rappresentano successivi movimenti dell'arto, di carattere volontario. Essi infatti mancano nei tracciati ottenuti da animali scerebrati. Si badi che questi particolari secondari non si riscontrano nella maggior parte dei nostri tracciati asseriati nei quali si è registrata soltanto la fase contrattoria e il principio appena di quella espansoria. È da notarsi inoltre che la curva secondaria, dovuta alla flessione del piede, avviene più o meno presto, relativamente allo svolgimento della curva principale dovuta alla flessione della coscia, sicchè quella dà all'insieme del tracciato un aspetto diverso nei diversi casi. Basta a questo proposito confrontare le curve riprodotte nei tracciati della figura A, nel superiore dei quali la curva secondaria appare prima che in quello inferiore. La forma della curva è anche riprodotta nei tracciati della fig. B.

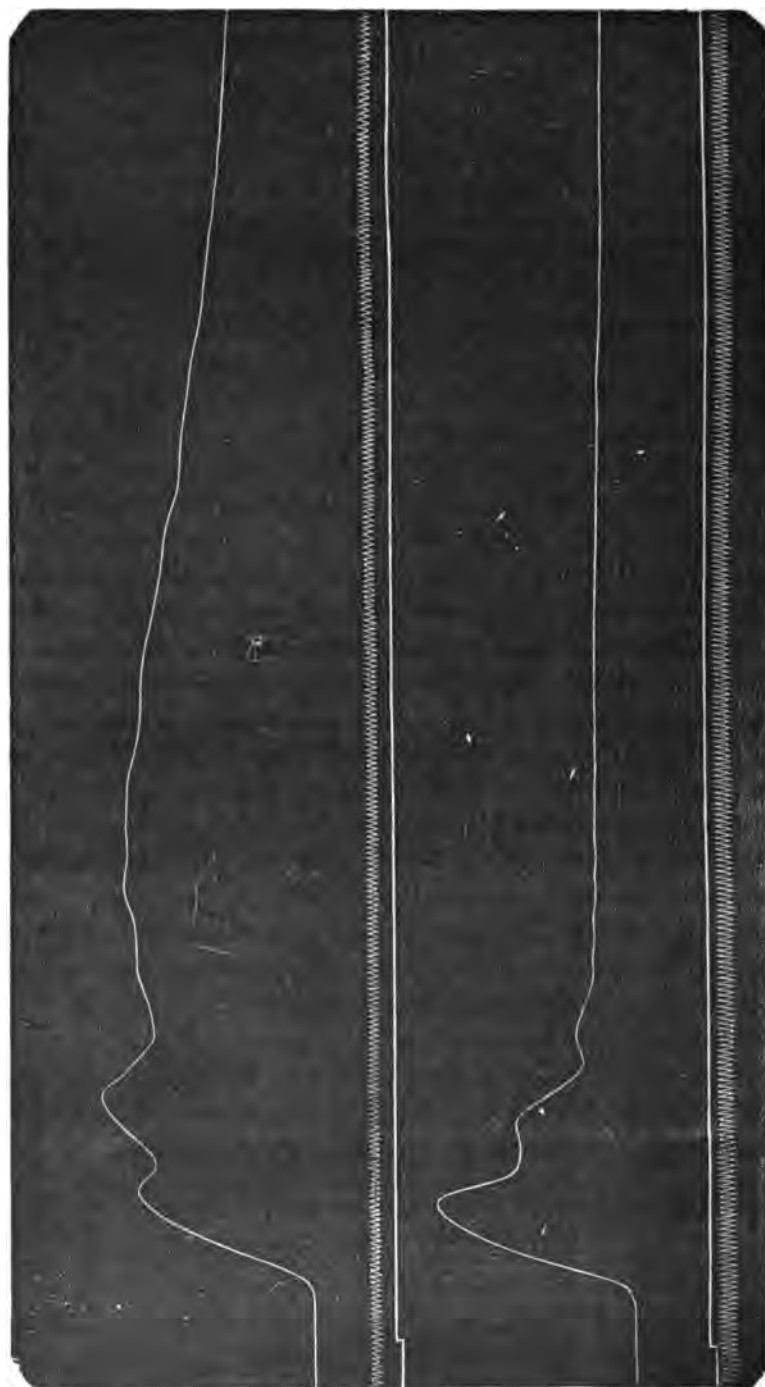
Per quel che riguarda la durata delle reazioni motrici, dirò soltanto che esse erano molto lunghe. Naturalmente, trattandosi di contrazioni riflesse queste avevano una durata molto maggiore di una semplice scossa ottenuta eccitando direttamente il nervo motore; fatto che ci rivela, secondo Wundt, che la durata dell'eccitamento centrale supera quella dell'eccitazione del nervo. Questo della durata della contrazione è un dato che può essere importante, quando si possa dubitare, e qui non ne è certo il caso, che si tratti di contrazioni dirette e non riflesse; benchè si sappia che il ritardo subito nei centri nervosi, sopra tutto nei riflessi omolaterali, può essere ridotto di tanto che il tempo perduto nel riflesso sia quasi eguale a quello della latenza del muscolo. Il Cash che si è occupato, fra le altre cose, della durata della contrazione di diversi muscoli nell'*Emys europaea* ha trovato <sup>(1)</sup> che la contrazione dei muscoli gluteo e gran pettorale, che sono fra i più lenti in questi animali, hanno rispettivamente una durata di contrazione di 1,60 e 1,80 secondi. Per contro studiando i nostri tracciati troviamo che gli atti responsivi, per quanto implicanti anche l'azione di muscoli a contrazione rapida, pure durano un tempo molto più lungo delle contrazioni semplici, durata che presenta nei diversi animali da noi studiati differenze enormi. Di qui alcuni dei risultati ottenuti:

Normale . . . . da	8,3-8,5	3, 0-6,9	3,0-16,3	5,3-6,8
Senza emisferi . . . . "	3,5-6,5	5,2-12,3	4,0-10,2	6,6-7,2
Senza lobi . . . . "	2,4-5,2	5,8-7,6	2,2-4,3	4,4-5,6
Taglio mid. dors. . . . "	2,4-6,4	10,3-14,8	6,8-8,3	6,6-6,7

Noto inoltre come allo scopo di eliminare anche il più lontano sospetto di un'azione diretta dello stimolo, ho spesso distrutto il midollo spinale ed ho osservato come in conseguenza di questa operazione scomparisca qualunque reazione motrice, ad

<sup>(1)</sup> Cash, *Der Zuckungsverlauf als Merkmal der Muskelart*. Arch. f. Physiol. 1880. Suppl. B. S. 149 e Biedermann, *Elektrophysiologie*, Jena, 1895, pag. 52.

eccezione di un leggero e quasi impercettibile movimento nelle dita, dovuto appunto all'azione diretta dello stimolo.

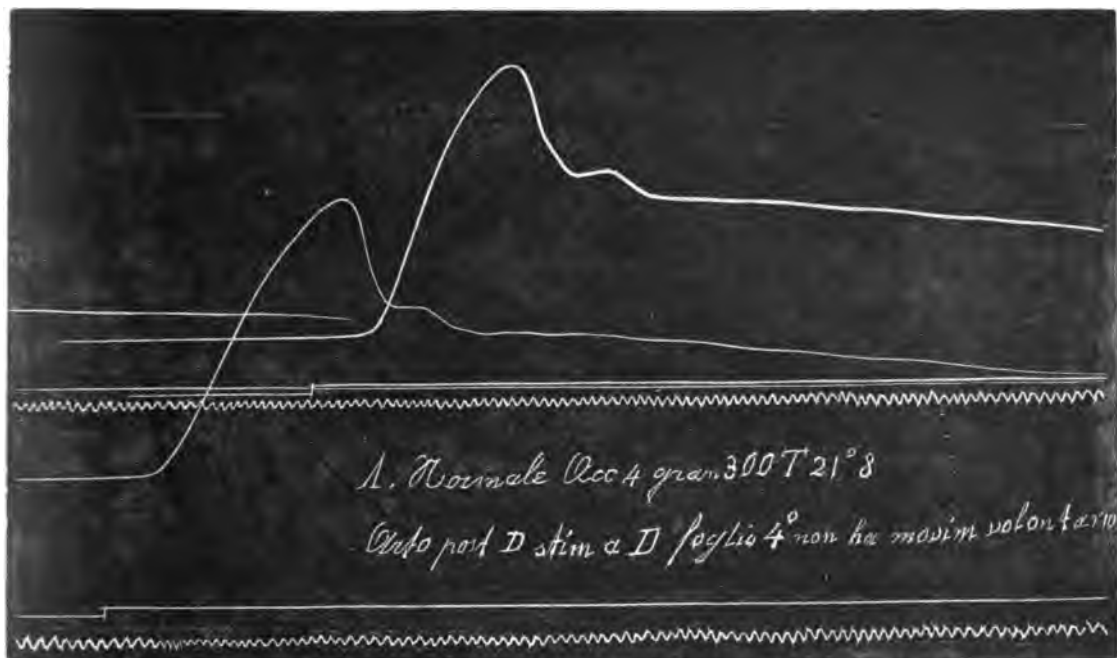


TRACCIATO A. — Riflessi normali omolaterali dell'arto posteriore.  
In questo e nei seguenti tracciati, insieme alle reazioni motrici, sono registrati i momenti degli stimoli e il tempo in centesimi di 1".  
Nella riproduzione furono tutti rimpiccioliti di circa un terzo.

E giacchè sono a parlare della durata delle singole contrazioni, dirò che nelle mie ricerche asseriate ho sempre colpito l'arto con stimoli succedentesi ad intervalli

maggiori della durata delle contrazioni, dopo cioè che l'arto era ritornato allo stato di riposo, ed a ciò bastava d'ordinario, come si disse, un intervallo di 30 secondi da stimolo a stimolo.

Il tempo riflesso fu determinato, per ogni stimolo, misurando, a centesimi di secondo e frazioni, la distanza fra il momento dello stimolo e quello nel quale co-



TRACCIATO B. — Riflessi normali omolaterali dell'arto posteriore.

mincia la reazione motrice. I dati raccolti vennero riuniti in particolari tabelle, nelle quali stanno le indicazioni seguenti:

In *N* — si designa con una lettera l'animale in esperimento come dal nostro giornale di laboratorio, e con un numero il posto occupato dal tracciato, nella raccolta che riguarda questo lavoro.

In *n* — si indica il numero del foglio fra quelli ottenuti particolarmente dall'animale considerato nella tabella.

In *l* — si nota da quale linea del tracciato furono ottenuti i valori segnati nella tabella.

In *t* — si indica la temperatura della stanza durante l'esperimento.

In *a* — il numero degli accumulatori adoperati per la stimolazione.

In *P* — il peso in grammi, posto sul piattino da bilancia, che deve essere sollevato dall'animale ad ogni contrazione.

In *Mass.* — Il valore massimo del tempo di reazione.

In *Min.* — Il valore minimo del tempo di reazione.

In *Med.* — Il valore medio ottenuto calcolando tutti i valori.



In *E. Med.* — Il valore delle oscillazioni presentate dal tempo riflesso in una particolare linea, ottenuto determinando la differenza fra ciascun valore ed il valore medio, e facendo la media di tutti i numeri così ottenuti.

Si designano inoltre le condizioni dell'animale, e di qual parte del corpo si tracciano i movimenti.

Ecco l'esempio di una tabella completa:

<i>N</i>	<i>n</i>	<i>l</i>	<i>t</i>	<i>a</i>	<i>P</i>	<i>Mass.</i>	<i>Min.</i>	<i>Med.</i>	<i>E. Med.</i>
<i>d</i> Normale						Capo			
24	8	I	23°	5	100	7,00	4,00	5,80	0,57
"	"	II	"	"	"	6,60	4,70	5,50	0,41
"	"	III	"	"	"	6,10	4,20	5,20	0,47

Per avere poi una rappresentazione grafica delle modificazioni del tempo di reazione, ho tracciato le durate dei singoli tempi su carta millimetrata, in modo che sull'ascissa ogni valore sia separato dal successivo per uno spazio di due millimetri, e sulle ordinate ogni centesimo di secondo corrisponda a dieci millimetri.

Di simili tracciati ho raccolto in due tavole numerosi saggi indicati da numeri progressivi. Il cronogramma specificato come fig. 4, nella tav. I<sup>a</sup> rappresenta, da sinistra a destra, la serie seguente di tempi di reazione in centesimi di secondo, di un riflesso omolaterale normale dell'arto posteriore :

6,0 - 6,0 - 6,5 - 6,0 - 6,3 - 6,5 - 6,6 - 6,1 - 6,7 - 5,9 - 5,0 - 6,2 - 6,5 - 6,6 - 6,7 - 6,9 - 6,2 - 6,7 - 6,3 - 6,2 - 6,8 - 6,6 - 7,2 - 7,1 - 7,0 - 7,2 - 7,0 - 7,0 - 6,5 - 5,9 - 6,3 - 7,0 - 7,0 - 6,7 - 6,5 - 7,9 - 7,0 - 7,0 - 6,4 - 7,0 - 6,2 - 7,0 - 7,2 - 7,0 - 6,4.

Come si vede le variazioni del tempo di reazione, benchè in questo caso particolare siano fra le minime osservate, non sono trascurabili. Il loro valore è espresso sinteticamente, come si disse, dal numero ottenuto sottraendo ciascun dato dal tempo medio, e facendo la media dei numeri così raccolti. In questo caso, essendo la media dei tempi 6,57 l'*E. M.* è eguale a 0,35. Così possiamo rappresentarci numericamente le oscillazioni dei tempi di reazione ed esattamente confrontarle fra loro.

L'animale, in condizioni normali e scelto fra gli esemplari più forti e vivaci, comincia coll'agitarsi, sopra tutto all'inizio degli stimoli, sicchè nei primi momenti dell'esperienza non è possibile ottenere un tracciato regolare, per la tumultuarietà delle reazioni, in gran parte volontarie. Dopo poco però l'animale si calma, quasi si rassegnasse alla sua sorte, sicchè è possibile di ottenere tracciati che decorrono con una perfetta regolarità. Ho ripetuto per un anno questo genere di esperienze, delle

quali mi limiterò qui, per quanto riguarda i dati numerici esprimenti il tempo di reazione, e dare le medie, in centesimi di secondo:

Animale normale:	Retrazione del capo e del collo . . . . .	6,0
"	" dell'arto anteriore (unilaterale) . .	6,3
"	" " posteriore " . .	6,0
"	" " " (opposto) . .	8,5
"	Chiusura della bocca . . . . .	5,2

Si noti a questo proposito che la leggera differenza fra treno anteriore e posteriore può essere interpretata come derivante dacchè i centri di riflessione del treno anteriore subiscono più direttamente l'azione inibitrice dell'encefalo. Queste differenze furono già notate in ricerche compiute in parte da me e in parte dal dott. Libertini. Con esse abbiamo dimostrato la presenza di centri inibitori nella corteccia cerebrale degli animali superiori, e come l'azione inibitrice si diffonda attenuandosi dall'alto al basso, sicchè, mentre quest'azione dura, il treno posteriore presenta un tempo di reazione più breve dell'anteriore (<sup>1</sup>). Ed a questo proposito ricordo il mio lavoro sulle proprietà inibitrici dell'encefalo, che porta per titolo: *Contributo alla psico-fisiologia dei lobi ottici nella testuggine palustre*, e apparso nella Rivista sperimentale di freniatria e medicina legale, anno 1885.

Che il riflesso della mascella per chiudere la bocca sia il più breve si spiega e per la brevità dell'arco diastaltico, ciò che potrebbe essere in parte compensato dall'azione più diretta dei centri inibitori, e perchè esso, dopo forse quello di chiudere la rima palpebrale e di retrarre gli occhi, è l'atto più rapido che l'animale possa eseguire. Ciò forse dipende anche da una speciale prestezza di contrazione dei temporalis e dei pterigoidei. Chi ha osservato le testuggini palustri mentre stanno cacciando, può facilmente convincersi con quale rapidità sappiano esse aprire e chiudere la bocca. È del resto l'unico atto aggressivo di cui siano capaci, e se ne servono anche per difendersi quando siano impediti di ritirare il capo nello scudo.

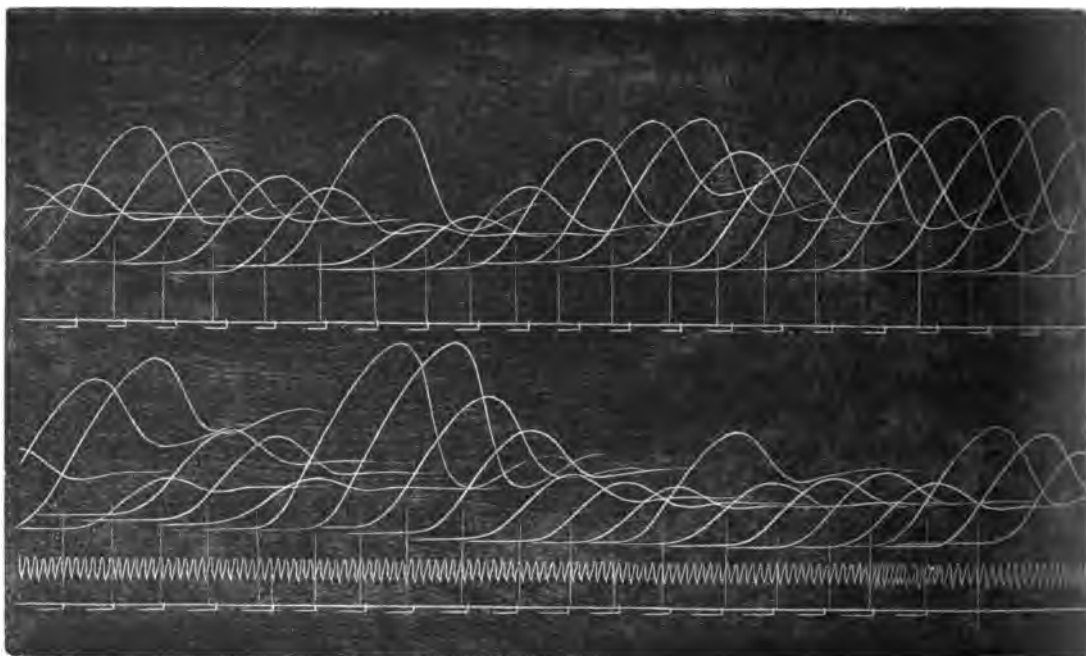
Ma degne della maggiore considerazione sono nel nostro caso le oscillazioni periodiche del tempo, che si notano costantemente nei numerosi tracciati che ho riscontrati e calcolati, e che darebbero troppo lunghe tabelle di numeri quando fossero qui riprodotti. Mi limito perciò a dare le medie dei valori esprimenti queste oscillazioni, ottenute col metodo sopra descritto delle determinazioni dell'errore medio:

Animale normale:	Retrazione del capo e del collo . . . . .	0,66
"	" dell'arto anteriore (unilaterale) . .	0,74
"	" " posteriore " . . .	0,51
"	" " " (opposto) . . .	0,72
"	Chiusura della bocca . . . . .	0,44.

Oltre alle variazioni periodiche, che costantemente osserviamo nel tempo riflesso, siamo spesso colpiti dal fatto che l'altezza delle reazioni motrici varia pure periodi-

(<sup>1</sup>) Fano. Contributo alla localizzazione corticale dei poteri inibitori. R. Accademia dei Lincei, Serie 5<sup>a</sup>, Vol. IV, fasc. 6<sup>o</sup>, 1895. Libertini, Idem, Arch. per le scienze mediche, Vol. XIX, 1895.

camente. Basta gettare uno sguardo sui tracciati per avvedersene. Agli stimoli perfettamente eguali, che si seguono ad intervalli eguali, l'animale risponde con movimenti che variano periodicamente in ampiezza, in modo da dare alle curve, viste nel loro complesso, un aspetto ondulato assai caratteristico. Se non fossi perfettamente sicuro



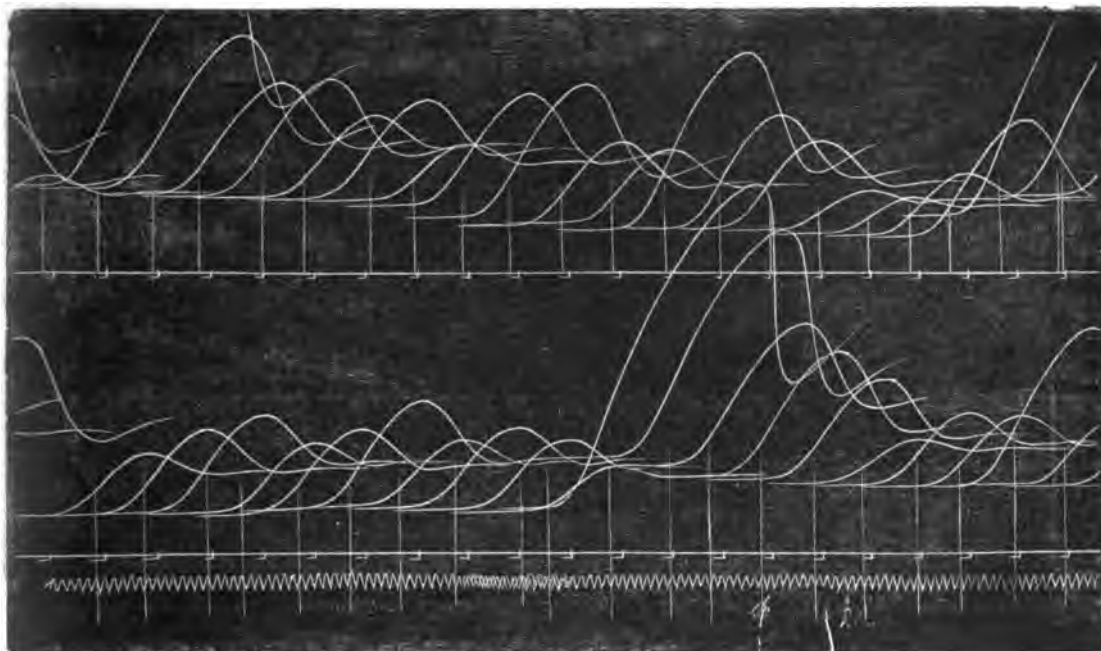
TRACCIATO C.

In questo e nei seguenti tracciati di riflessi omolaterali dell'arto posteriore, le linee verticali furono vergate poi per le determinazioni dei tempi di reazione.

della costanza assoluta della sorgente elettrica, data da accumulatori a grande capacità, che mantengono quindi una tensione perfettamente costante nel circuito per tutta la durata dell'esperienza, dovrei credere che sono gli stimoli che variano, tanto è notevole la forma periodica nell'ampiezza delle reazioni motrici. (Vedi i tracciati C, D, E). Ma vi è di più. Se mettiamo in raffronto i valori che esprimono le altezze delle reazioni motrici con quella dei tempi riflessi corrispondenti, osserviamo che nella loro variazione interferiscono tra loro, essendo tanto più alta la curva quanto più breve è il tempo, e viceversa. Ciò che precisamente accade quando si modifica in più o in meno l'intensità dello stimolo. Essendo questo costante, dobbiamo naturalmente ammettere che il fatto in questione dipende da oscillazioni periodiche nelle capacità responsive dell'animale. Per rendere evidente la relazione sopra accennata tra le oscillazioni del tempo di reazione e quelle dell'ampiezza delle curve, ho registrato millimetricamente il tempo riflesso, mantenendo i rapporti più sopra esposti, e le reazioni motrici, mettendone il valore sulla stessa ordinata del tempo corrispondente, in modo che ogni millimetro designi la variazione pure di un mm. in altezza delle curve che si succedono nel tracciato (vedi tav. I<sup>a</sup>, figura 5).

Queste grafiche esprimono con evidenza quanto ho sopra descritto, e debbo notare che questi fatti sono tanto più spiccati quanto più forte e vivace è l'animale in esperimento. È solo in casi molto rari che si ottiene una grafica regolare come è riprodotto nel tracciato F.

Da che dipendono queste variazioni periodiche del tempo riflesso e dell'intensità delle reazioni motrici?



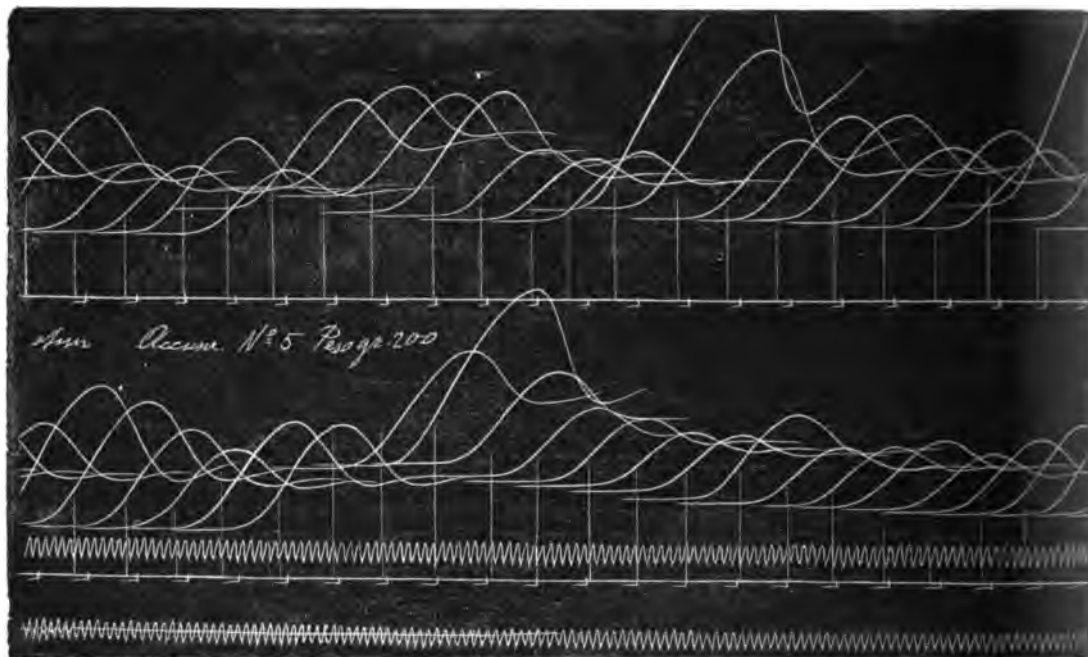
TRACCIATO D.

Esse, ed in modo speciale quelle del tempo di reazione, potrebbero essere semplicemente una conseguenza della forma particolare colla quale fu fatta la stimolazione. Infatti Wundt <sup>(1)</sup> basandosi sulle proprie osservazioni e su quelle di Stirling <sup>(2)</sup>, sostenne che le eventuali variazioni da lui osservate degli elementi funzionali sovra citati dovevano essere attribuite sovra tutto alle terminazioni periferiche dei nervi cutanei di senso, perchè in gran parte quelle differenze scompaiono quando si eccitano direttamente le radici spinali. Egli stesso, del resto, riconosce che i dati di Stirling, che adoperava stimoli chimici, dei quali mal si può stabilire la durata, non erano certo scevri da cause d'errore, sopra tutto quando si voleva dimostrare una proprietà ritentiva degli stimoli da parte delle terminazioni periferiche dei nervi cutanei. Ma per quanto riguarda le ricerche del Wundt, osservo che il trauma, gravissimo, di mettere a nudo le radici e di stimolarle direttamente, era tal cosa in un animale molto

<sup>(1)</sup> L. c.

<sup>(2)</sup> *Ueber die Summation elektrischer Hautreize*, Berichte über die Verhandlungen der Königl. Sächs. Gesellsch. zu Leipzig, 1874.

eccitabile, com'è la rana, e per giunta spesso stricnizzato, da mascherare ben altro che quelle oscillazioni della eccitabilità e della conducibilità centrale che noi andiamo rintracciando. Quanti altri fatti è impossibile osservare nella rana che sono visibilissimi nella tartaruga, soltanto perchè questa è molto più resistente! Mi sarebbe facilissimo

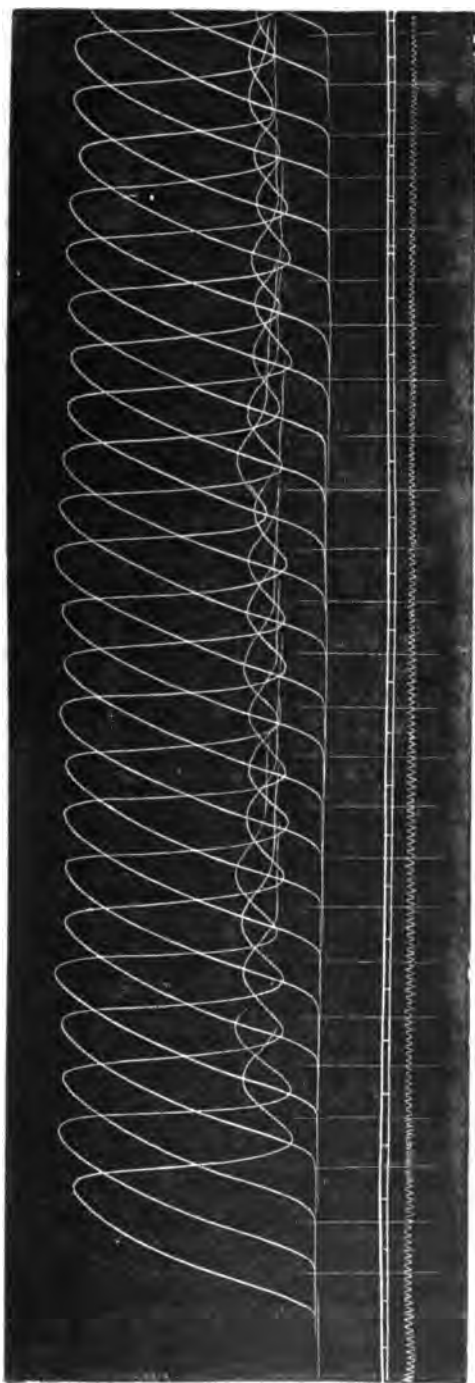


TRACCIATO E.

di trovare molti esempi in appoggio di quanto affermo; ricorderò soltanto un fatto assai espressivo. In un mio lavoro <sup>(1)</sup>, ripetendo in altri animali l'esperienza sulla deambulazione automatica, che avevo prima eseguito sulle testuggini, potei confermare il fatto, veduto già ripetute volte da altri, che le rane alle quali dell'encefalo si lascia solo il bulbo, non si muovono affatto. Io pensai che quella risultanza negativa fosse dovuta alla poca resistenza di quei batraci ai traumi violenti dei centri nervosi, e per vedere se ero nel vero, ripetei la stessa prova su due speci di rospi molto comuni, cioè il *Bufo vulgaris* ed il *Bufo viridis*. Ebbene, entrambe queste specie, che sono assai più resistenti della rana, benchè tanto affini ad essa, mi presentarono in forma evidentissima la deambulazione automatica. Forse che invece di attribuire, come tutto mi faceva pensare, quei diversi risultati ad una diversa resistenza degli animali sperimentati, io avrei dovuto concludere che fra le loro innervazioni centrali vi fossero radicali differenze? Comunque sia, volli esaminare la cosa con esperimenti diretti, per quanto Wundt non avesse fatto determinazioni asseriate. A stimolare le radici spinali nelle testuggini non v'era neppur da pensarci, come ebbi a convincermi ripetutamente con opportune dissecazioni anatomiche, per la profondità e brevità di esse. Per cui,

<sup>(1)</sup> *Sul nodo deambulatorio bulbare*, *La Salute*, Genova, 1885.

allo scopo di eliminare la supposta azione delle terminazioni periferiche, pensai di



TRACCIATO F. — Si notino in questo, molto distinte, le curve secondarie della flessione del piede. Questa registrazione è dovuta ad un più prolungato contatto della penna col cilindro.

stimolare direttamente il tronco di un nervo misto, per vedere se si mantenessero oppure scomparissero quelle oscillazioni che aveva avuto occasione di constatare adoperando stimoli portati alla periferia del corpo.

Sullo sciatico messo a nudo da un lato si applica, dopo averlo legato perifericamente, un elettrodo coperto di Ludwig; poi quel nervo è stimolato ritmicamente nel solito modo col mio apparecchio, e si raccolgono i tracciati dei riflessi dell'arto anteriore dello stesso lato, che con questa disposizione dà una reazione abbastanza notevole. In questi casi ebbi oscillazioni marcatissime, anzi una volta ottenni una media di oscillazioni del tempo riflesso di 1,79, molto maggiore di quanto mai avessi osservato colla stimolazione cutanea. Così mi sembra di aver escluso l'influenza delle terminazioni periferiche di senso o per lo meno di aver dimostrato che non è ad esse esclusivamente che si devono le variazioni che sono oggetto di questo studio.

E neppure è il caso di pensare all'effetto di una sommazione di stimoli, o di una modificazione periodica della eccitabilità midollare portata dagli stimoli stessi, tanta è la distanza di tempo fra uno stimolo e l'altro, come, per la stessa ragione, quando l'esperienza è di breve durata, non si può pensare che il decorso esprima gli effetti della fatica, trattandosi di animali resistentissimi.

Credo inoltre necessario di ricordare che, tenendo conto dell'influenza che il peso da sollevarsi ha sul decorso delle contrazioni muscolari, come emerge fra gli altri dai lavori

del Mosso e dei suoi allievi sulla fatica <sup>(1)</sup> ho in questo caso, ed in tutti i precedenti ed i susseguenti provveduto perchè il peso sollevato ad ogni movimento da un dato animale fosse costante per tutta la durata dell'esperienza. Esso varia soltanto nei diversi animali sperimentati, a seconda della loro forza e della loro vivacità, da 200 a 500 grammi.

Dopo aver escluso l'azione delle terminazioni periferiche dei nervi cutanei, mi sono chiesto se quelle variazioni non dovessero essere attribuite a qualche influenza periodica che dalle fibre centripete degli organi viscerali, arrivassero ai centri nervosi. Per escludere questa possibilità ho fatto un'esperienza radicale. Staccato il piastrone dallo scudo ho levato tutti i visceri toracici ed addominali; l'animale diede ciò non ostante, e per lungo tempo, numerosi riflessi che furono registrati e che servirono alle stesse osservazioni ed alle stesse determinazioni più volte ricordate; e si poterono vedere in tal caso tanto le oscillazioni delle curve quanto quelle del tempo di reazione. In una di tali ricerche il valore medio delle oscillazioni del tempo fu persino di 1,41. E si badi che in tutti questi casi non si tratta di un allungarsi più o meno lento e regolare del tempo di reazione, come avrebbe dovuto avvenire quale effetto della fatica, e che perciò il valore medio ora in questione non esprime differenze derivanti da valori minimi in media al principio, e massimi in media alla fine dell'esperienza, come vedremo presentarsi nella linea dell'esaurimento di questi riflessi. Si tratta invece qui, come sempre, di un alternarsi più o meno regolare di numeri alti e bassi tanto al principio, come a metà, quanto alla fine dell'esperienza, senza nessun accenno a fatti che ci rivelino un principio di esaurimento. Così nel tracciato che ci diede l'oscillazione media di 1,41 i valori del tempo di reazione si presentarono nella successione seguente: 12,2 - 14,3 - 14,0 - 14,2 - 13,6 - 12,3 - 13,3 - 14,0 - 14,7 - 14,6 - 15,0 - 15,1 - 15,6 - 15,1 - 14,8 - 15,7 - 15,7 - 15,8 - 15,3 - 16,4 - 14,1 - 14,5 - 15,0 - 13,9 - 12,9 - 21,9 - 20,2 - 14,6 - 14,2 - 10,9 - 10,8 - 12,0 - 12,4 - 13,1 - 13,2 - 13,1 - 12,0. Di questa serie, a maggiore schiarimento, aggiungiamo anche il tracciato (vedi Tav. I<sup>a</sup> fig. 6).

Che le variazioni osservate potessero derivare dai muscoli mi pareva poco probabile, tanto più che non mancarono le occasioni perchè esse si manifestassero. Sono noti infatti i lavori sul tempo latente e sulla durata della contrazione muscolare nei quali furono utilizzati muscoli di tartaruga, e anche qualche volta precisamente di *Emys europea*, senza osservare nulla di simile a quanto ora ci occupa <sup>(2)</sup>. In ogni modo, ricordando, fra le altre, le esperienze di Hermann <sup>(3)</sup> e quelle di Mosso e dei suoi allievi <sup>(4)</sup>, ho voluto vedere se i muscoli, per loro proprio conto, determinassero completamente con oscillazioni del loro tempo latente e della loro irritabilità le variazioni da me osservate, o se vi partecipassero parzialmente, e in tal caso in quale misura.

<sup>(1)</sup> A. Mosso, *Les lois de la fatigue étudiées dans les muscles de l'homme*; A. Maggiorana, idem, *Archives italiennes de Biologie*, 1890.

<sup>(2)</sup> Cash, l. c. Yeo and Cash, *On the relation between the active Phases of contraction and the latent period of skeletal muscles*, *Journal of Physiology*, 1883.

<sup>(3)</sup> Hermann, *Beitrag zur Erledigung der Tonusfrage*, *Arch. f. Physiol.* 1861.

<sup>(4)</sup> A. Mosso, *Description d'un myotomètre pour étudier la tonicité des muscles chez l'homme*. Benedicenti, *La tonicité des muscles étudiée chez l'homme*, *Arch. ital. d. Biol.* 1896.

A questo scopo, dopo aver tolto la pelle ad un arto posteriore, e messi così a nudo i muscoli, si fissa l'animale, si applica l'arto operato all'apparecchio registratore e si porta una serie di stimoli indotti di apertura direttamente sul muscolo retto femorale, col solito nostro metodo, raccogliendo gli ordinari tracciati.

Con meraviglia abbiamo veduto che mentre non si ottengono affatto oscillazioni nell'altezza delle curve, che decorrono con perfetta regolarità, senza neppur mostrare, quando l'animale sia resistente, il lento degradarsi dei primi stati della fatica, per contro si notano variazioni periodiche abbastanza rilevanti del tempo latente. Esse però diventano molto minori quando si curarizzi il muscolo.

Così in un caso le oscillazioni che a muscolo normale corrispondevano ad una media di 0,46, e fu fra le massime che ebbi ad osservare in simili esperienze, diventa poi di 0,13 dopo l'azione del curaro. Il tracciato qui aggiunto esprime graficamente il fatto (vedi Tav. I, fig. 7).

Effetti analoghi si sono ottenuti stimolando direttamente il nervo motore sia nella zampa connessa al resto dell'organismo, sia in una preparazione alla Galvani; non si hanno, cioè, oscillazioni nell'ampiezza delle curve, ed il tempo di reazione non presenta notevoli avvicendamenti, e questi poi sono ancor minori quando il nervo motore è tagliato. Quest'ultimo fatto però non è costante, che anzi una volta, in una preparazione alla Galvani, ebbi una media di oscillazioni di 0,36 ed in un altro caso di 0,39.

Come si vede le oscillazioni del tempo latente del muscolo possono essere molto rilevanti, e qualche volta corrispondere alla maggior parte del valore delle oscillazioni totali del tempo, notate nell'atto riflesso.

Comunque sia, gli effetti osservati dopo l'azione del curare e dopo il taglio dei nervi motori ci fanno pensare che anche le oscillazioni del tempo latente del muscolo, dipendono in parte da azioni dei centri nervosi sul tessuto contrattile. Queste ultime ricerche ci condurrebbero per contro a pensare che le oscillazioni nella intensità delle curve non dipendono menomamente da modificazioni del muscolo stesso, e sono esclusivamente determinate dalla innervazione centrale.

Esclusi così, almeno in parte, i contributi degli elementi periferici dell'arco diastaltico nel determinare oscillazioni del tempo riflesso, e sopra tutto dell'ampiezza delle reazioni motrici nei riflessi da noi studiati, rimane soltanto da esaminare l'azione dei centri nervosi, ai quali già per esclusione si deve attribuire la maggiore influenza su questi fatti. Già Lombard adoperando l'ergografo del Mosso (<sup>1</sup>) aveva osservato un fenomeno alquanto analogo a quello che ora sto studiando. Egli aveva visto cioè, sopra di sé e su altri pazienti, che la linea della fatica può svolgersi in una forma periodica, espressa da ripetuti avvicendamenti di aumenti e di diminuzioni delle curve massimali volontarie. Benchè i suoi risultati siano da attribuirsi ad un determinismo in parte diverso da quello che egli suppone, dato l'ergografo della prima maniera che egli ha adoperato, pure non so resistere dal rammentare qui le sue conclusioni:

« La perdita periodica ed il ristabilimento successivo dell'azione della volontà sopra il muscolo, egli dice, non dipende da cangiamenti nella nutrizione nel muscolo

(<sup>1</sup>) Lombard, *Effet de la fatigue sur la contraction musculaire volontaire*, Arch. ital. d. Biol. 1890.



stesso; ciò viene dimostrato dal fatto che il massaggio benchè rinforzi in muscolo, non impedisce la periodicità. Di più non sembra dipendere da variazioni nella eccitabilità dei nervi nè delle terminazioni nervose, nè dei muscoli, perchè, nel momento nel quale la contrazione volontaria è quasi impossibile, il muscolo risponde bene allo stimolo elettrico diretto ed indiretto. Inoltre queste variazioni periodiche nella forza delle contrazioni io non le ho vedute nelle esperienze nelle quali il muscolo ed il suo nervo sono eccitati con frequenza dalla elettricità.

• Tuttavia i periodi non sembrano dipendere da variazioni di forza della volontà, perchè quando è impossibile di fare una contrazione forte colla volontà, altri muscoli possono essere contratti colla forza abituale. Le alterazioni che causano la periodicità devono per conseguenza essere poste in qualcuno dei meccanismi centrali nervosi che si trovano fra le regioni del cervello donde parte l'impulso della volontà ed i nervi centrifughi. Le esperienze che ho fatto hanno dato poca luce sulla natura di questi cambiamenti. Come abbiamo già detto sono l'effetto della fatica, ed essi non cessano al momento nel quale si sospende il lavoro, ma la loro influenza può riconoscersi ancora, almeno durante qualche minuto, dopo che si è cessato il lavoro. Il Lombard però riconosce che questo fatto della periodicità nel decorso della fatica delle contrazioni volontarie si è presentato soltanto su tre persone delle nove sulle quali, egli compreso, ha sperimentato. Però lo considera come un fatto del tutto normale, ed attribuisce i risultati negativi alla differenza dell'attitudine funzionale del sistema nervoso delle persone che si prestarono a quelle ricerche.

Per quanto siano diverse le esperienze del Lombard dalle mie, per quanto differenti lo scopo ed i mezzi tecnici adoperati, e gli esseri sui quali abbiamo rispettivamente sperimentato, si dovrà pur riconoscere che una certa, per quanto remota, analogia esiste fra i nostri risultati; essa, credo, si renderà più evidente quando avrò esposto ciò che ho ottenuto dalle mie indagini sui centri nervosi. Ma bisogna però osservare che fra le notevoli differenze di fatto ve n'è anche una di interpretazione che ha molta importanza. Lombard attribuisce le sue periodicità alla fatica, e su questo insiste in modo particolare. Anche al principio delle sue conclusioni dice:

• La perdita ed il recupero delle forze sono evidentemente il risultato della stanchezza, perchè questo fenomeno non è bene accentuato che quando il lavoro è stato continuato durante un tempo considerevole, ed esso appare più presto quando le contrazioni sono più frequenti ed il peso maggiore ». Per contro nei miei animali le oscillazioni osservate si notano sopra tutto in animali robusti e svelti, e tanto più evidentemente quanto più essi sono in buone condizioni. Bisogna però ricordare che io ho sperimentato sulle testuggini, e che esse, per quanto immensamente resistenti, molto più di un animale superiore, pure nella loro qualità di animali pecilotermi sono, nelle condizioni termiche ordinarie del laboratorio (media di 18 gradi C.), in stato permanente analogo sotto certi riguardi a quello di un animale superiore affaticato. Ciò fa riscontro a quanto sappiamo intorno agli effetti del raffreddamento prolungato sopra un animale superiore che sono per molti aspetti, e sopra tutto per le reazioni nervose, analoghi a quelli della fatica, e al fatto che noi possiamo, raffreddando un animale superiore, ridurlo alle condizioni di eccitabilità neuro-muscolare simili a quelle di un animale inferiore. Vi è però questa differenza fra gli animali superiori affati-

cati e le nostre testuggini, che queste si mantengono in condizioni costanti senza ulteriori affievolimenti come se si trovasse permanentemente nella fase di lavoro costante, a meno che non siano stimolate con eccessiva frequenza ed intensità. E ciò si deve a che questi nostri cheloni hanno, a differenza degli animali superiori affaticati, molte energie di riserva da spendere, ma le estrinsecano come un animale superiore stanco, presentando assai più spesso funzioni periodiche di quello che continue o ritmiche.

Per dimostrare direttamente, oltre che per esclusione, l'influenza dei centri nervosi sulle oscillazioni che ora studiamo, ho voluto esaminare se le mie testuggini presentassero variazioni in conseguenza di lesioni portate sui centri nervosi, ed a molte di esse ho estirpato successivamente il cervello anteriore e l'intermediario, poi il cervello medio, indi con un taglio praticato fra la seconda e la terza placca vertebrale, corrispondentemente alla dodicesima vertebra circa, ho separato il midollo lombare dalle parti soprastanti. Già in altri miei lavori ho descritto la tecnica che seguo in queste operazioni, e perciò credo inutile ripetermi qui.

Ricorderò soltanto come, profittando dell'enorme resistenza delle testuggini all'asfissia, (esse possono infatti rimanere lungo tempo immerse nell'acqua), applico loro preventivamente uno stretto laccio al collo, che mi permette di operare pulitamente sull'encefalo come nel cadavere, e poi ve lo lascio per un certo tempo per prevenire le emorragie secondarie. Gli effetti conseguenti a queste operazioni, per quel che riguarda la motilità, li ebbi ad esporre più sopra, citando un mio lavoro che mi condusse ad ammettere azioni toniche inibitrici dei lobi ottici sopra i centri automatici che hanno sede nel bulbo. Per quel che riguarda i cangiamenti del tempo di reazione, nei valori medi, li ho già studiati in un altro lavoro, che ho pure citato, e che mi condusse a supporre particolari rapporti fra le proprietà inibitorie centrali e quelle azioni, coordinate e con parvenze teleologiche, che fanno supporre siano esse accompagnate da modificazioni degli stati di coscienza. Ora si tratta di vedere l'influenza di queste lesioni, e per giunta del taglio del midollo, sopra gli avvicendamenti della ampiezza e della rapidità degli atti responsivi. Per non dilungarmi troppo, riassumo qui i dati ottenuti, per quel che riguarda le oscillazioni del tempo di reazione, colle medie dei valori differenziali, e con alcuni tracciati millimetrici corrispondenti.

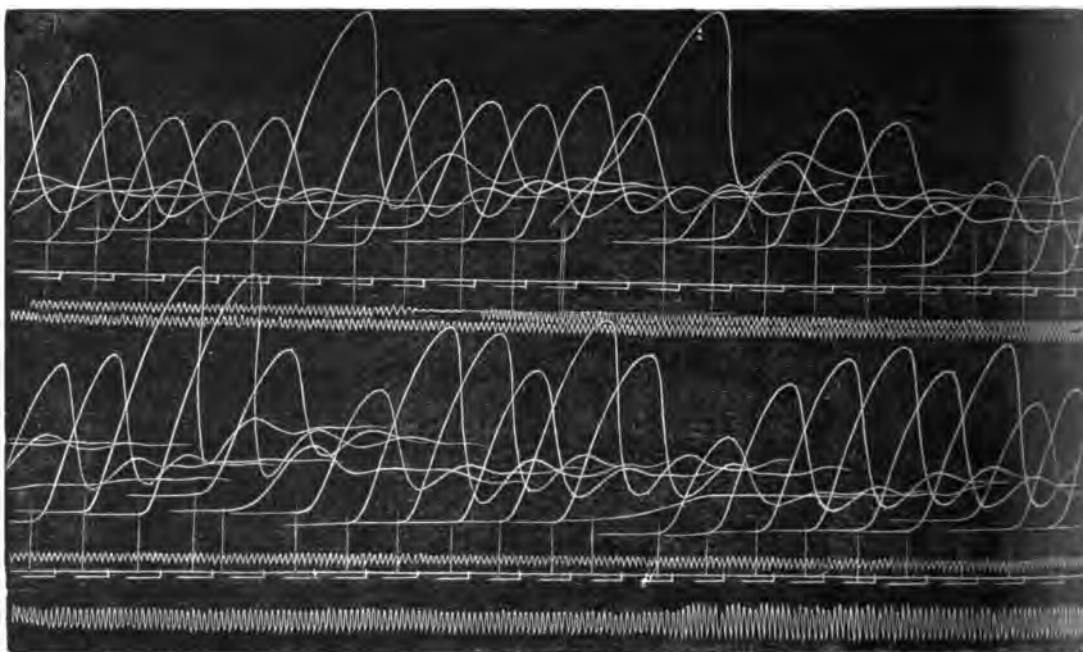
Ecco intanto la media ottenuta nelle mie numerose ricerche dalle medie delle variazioni del tempo riflesso.

	Capo	Arto ant. unil.	Arto post. unil.	Arto post. opp.
Normale . . . . .	0,66	0,74	0,51	0,72
Senza emisferi e talami .	0,69	0,25	0,60	0,80
Senza lobi ottici . . . .	0,67	1,48	2,01	1,62
Taglio del midollo dorsale.	—	—	0,41	0,62

Aggiungo qui le medie tratte da un'altra esperienza molto espressiva che dimostra l'influenza del taglio del midollo cervicale sopra i riflessi dell'arto anteriore.

	Arto ant. unil.
Normale . . . . .	0,78
Taglio del midollo cervicale . . . . .	0,55

Debbo avvertire che dopo il taglio del midollo cervicale si evitano gli effetti dell'asfissia, per quanto questa sia lentissima nelle tartarughe, iniettando periodicamente dell'aria nei polmoni per mezzo di una pera di gomma innestata in una apposita cannula tracheale.



TRACCIATO G. — Riflesso omolaterale dell'arto posteriore.

Questi numeri ci fanno sapere:

Che le variazioni del tempo di reazione non si modificano, pel movimento di retrazione del capo, in conseguenza delle successive lesioni dei centri encefalici.

Che esse, per l'arto anteriore, subiscono una diminuzione dopo l'ablazione del cervello anteriore e dell'intermediario, si accentuano moltissimo dopo la demolizione dei lobi ottici, e si avvicinano alle condizioni normali, alquanto però diminuite, dopo il taglio del midollo dorsale.

Che nell'arto posteriore avvengono presso a poco le stesse modificazioni che nell'anteriore, colla differenza che non diminuisce, anzi aumenta il valore di esse, dopo l'ablazione del cervello anteriore e dell'intermediario, e che il taglio del midollo spinale le abbassa al dissotto della norma.

Lo stesso che per l'arto posteriore diretto accade nell'arto opposto, e circa negli stessi rapporti.

Come si vede, queste variazioni del tempo di reazione conseguenti a lesioni encefaliche e spinali presentano un certo parallelismo con quei fenomeni di movimento che si osservano nelle testuggini in conseguenza delle stesse demolizioni, dimodochè quando dominano i fatti eccitomotori e sopra tutto quelli automatici che si svolgono dal bulbo, allora si ha un massimo di variazioni, mentre, come sappiamo, è al mi-

nimo il valore medio dei tempi di reazione, e per contro si ha un minimo di va-

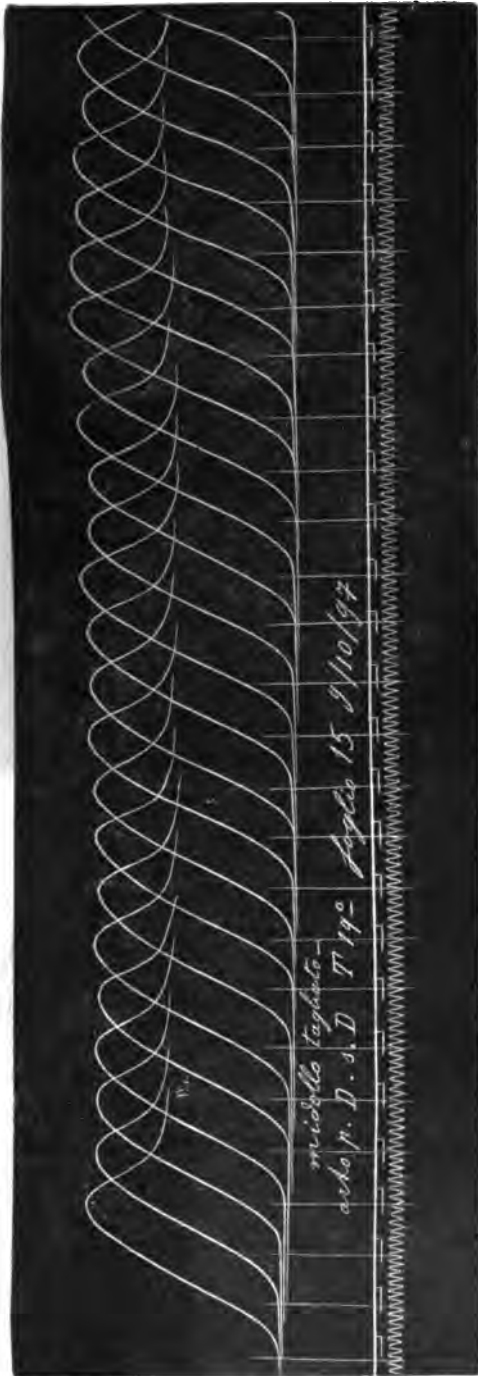
riazioni quando dominano gli atti inibitori, e si ha un massimo nella lunghezza del tempo di reazione.

A maggiore schiarimento dei numeri sovra esposti, intercalo qui i tracciati millimetrici corrispondenti ai valori presentati da una testuggine normale e dopo le successive lesioni di cui abbiamo fatto parola. Si vedrà in questi tracciati, graficamente rappresentato, quanto abbiamo già appreso studiando direttamente le cifre più in alto mentovate (vedi i tracciati a Tav. II, fig. 8).

Mentre i risultati del tempo di reazione sono stati in tutto conformi alle nostre previsioni, non si può dire altrettanto di ciò che riguarda le variazioni periodiche nell'altezza delle curve delle reazioni motrici, perchè, se pur qualche volta le abbiamo vedute diminuire dopo la demolizione degli emisferi e dei talami, ed accentuarsi dopo l'esportazione dei lobi, il fatto non è stato mai abbastanza evidente ed abbastanza costante perchè io possa permettermi di trarne, in questo caso speciale, alcuna conclusione. Diamo però qui un caso nel quale le oscillazioni di ampiezza che erano notevoli (vedi tracciato G), scomparvero completamente dopo il taglio del midollo (vedi tracciato H).

Basterebbero però tutte le esperienze sopra citate per convincerci che in realtà anche queste variazioni periodiche, e anzi più delle altre, dipendono dai centri nervosi. Soltanto i nostri risultati non ci permettono di localizzare le cause di esse in segmenti particolari dell'asse cerebro-

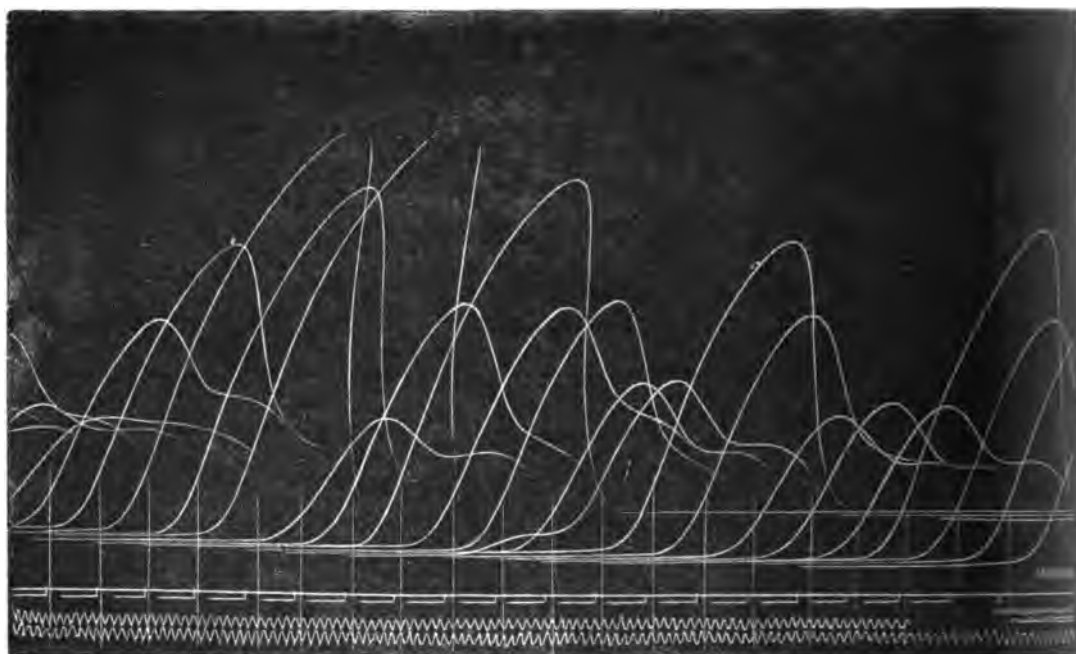
spinale. Perchè questa differenza? Forse perchè anche la resistenza delle testuggini ai traumi ha un limite, e perchè le lesioni portate sull'encefalo alterano il decorso della



TRACCIATO H. — Riflesso omolaterale dell'arto posteriore dopo il taglio del midollo al collo.

eccitabilità nervosa centrale. Tanto è vero che quando anche, dopo simili lesioni, queste oscillazioni si presentano, esse non hanno la regolarità di quelle osservate in condizioni normali.

Una prova in aggiunta a quelle sovra citate, per quanto indiretta, dei rapporti fra variazione del tempo ed oscillazioni nell'altezza delle curve, sta nel fatto che il



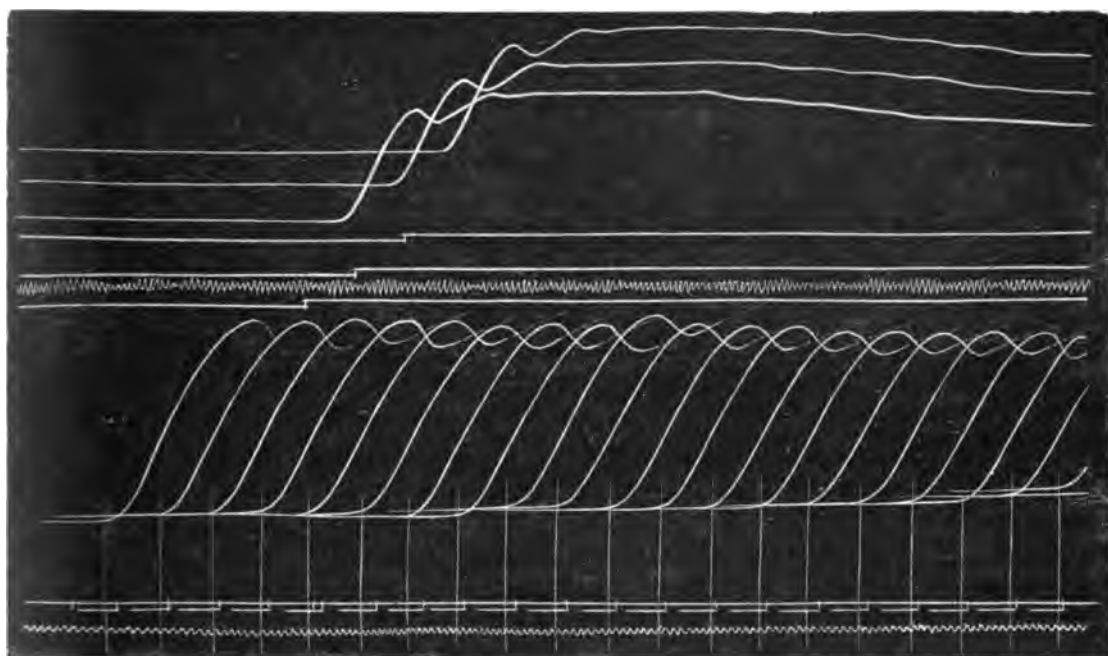
TRACCIATO I. — Azione della Stricnina.

riflesso della mascella, che non ha mai presentato oscillazioni nell'altezza delle curve, dà anche il minimo delle variazioni periodiche del tempo riflesso, non solo, ma non risente affatto l'influenza delle demolizioni dell'encefalo, benchè i suoi centri di riflessione siano tanto vicini ai punti lesi. Si noti però a questo proposito, che si tratta di muscoli brevi, e che hanno evidentemente un tempo latente inferiore a quello degli arti, come è del resto, naturalmente, più breve la durata della contrazione, ciò che si vede distintamente nei nostri tracciati. Diamo qui l'esempio di un'esperienza completa sul riflesso della mascella, segnando i valori medi delle oscillazioni.

Normale . . . . .	0,20
Senza emisferi . . . . .	0,21
Senza talami . . . . .	0,26
Senza lobi . . . . .	0,21
Taglio del midollo cervicale e respirazione artificiale . . .	0,23

Dopo queste ricerche sui centri nervosi che conducono evidentemente a localizzare nel bulbo le cause principali delle variazioni qui descritte, ho voluto anche studiare

l'influenza della fatica sopra i fenomeni in questione. Ma negli arti non mi venne fatto perchè, anche continuando dì e notte per parecchi giorni consecutivi, non sone riuscito a ottenere dall'animale nessun fenomeno di notevole stanchezza probabilmente per le ragioni che ho più sopra ricordato. Ottenni invece più facilmente fenomeni di fatica dal riflesso di retrazione del capo e da quello della mascella.



TRACCIATO K. — Azione della Morfina.

Nel decorso della fatica del riflesso di retrazione del capo e del collo, è chiaro comè per essa vadano gradatamente aumentando le variazioni del tempo riflesso, e come l'aumento di queste sia, almeno in parte, da attribuirsi ad un aumento nei valori assoluti del tempo stesso. Per contro vanno diminuendo le oscillazioni nell'altezza delle contrazioni; ma si noti che questa diminuzione è più che altro dovuta ad un abbassamento graduale nell'intensità delle reazioni, dipendente dalla depressione dell'eccitabilità media che consegue alla fatica. Osservando però i tracciati che aggiungiamo, e nei quali sulle stesse ordinate abbiamo espresso millimetricamente i tempi e le altezze delle corrispondenti reazioni motrici, come già abbiamo fatto precedentemente, si deve notare come generalmente aumentino i fatti periodici in conseguenza della fatica, e come i valori dell'altezza delle curve interferiscano ordinariamente con quelli del tempo, dimostrando come entrambi siano in funzione delle stesse determinanti, una direttamente, inversamente l'altra, sicchè anche il decorso della fatica dimostra nettamente la solidarietà dei due fatti periodici da me ora studiati (vedi Tav. I, fig. 9).

Particolarmente interessante è anche un lungo tracciato che pure aggiungo a questo lavoro, e che esprime graficamente le oscillazioni del tempo nel decorso della

fatica del riflesso mascellare. Naturalmente in questo caso non si registrano le oscillazioni delle curve, perchè queste non furono mai osservate in tale atto responsivo. (vedi Tav. II, fig. 10).

Ho poi sperimentato, con iniezioni sottocutanee ed a dosi confacenti, l'azione della stricnina e della morfina sulla rapidità di apparizione e sulla ampiezza degli atti riflessi, ed ho osservato che la prima diminuisce, la seconda esagera le variazioni del tempo riflesso (vedi Tav. I, figg. 11' e 11").

Parimenti, benchè non costantemente, ho osservato che la stricnina può determinare un aumento delle oscillazioni di ampiezza delle contrazioni mentre queste oscillazioni non appaiono mai sotto l'influenza della morfina (vedi tracciati *J* e *K*). Questo ultimo alcaloide inoltre determina un rallentamento notevolissimo della forza espansoria del riflesso, come si può vedere dalle curve riprodotte nella parte superiore del tracciato *F'*, dove si registrò una sola contrazione per ogni giro.

Anche queste ricerche sull'azione dei tossici mettono in rilievo l'influenza dei centri nervosi sui fatti che sono oggetto di questo nostro studio.

### CONCLUSIONI.

Dai risultati ottenuti in queste ricerche emerge che i centri nervosi presentano periodici cangiamenti della loro eccitabilità e della loro conducibilità, che si rivelano in variazioni del tempo riflesso e dell'ampiezza della reazione motrice, sopra tutto negli atti responsivi degli arti. Sembra che questi cangiamenti, che danno alle funzioni spinali un carattere periodico, dipendano da influenze che partono dal bulbo, e che queste subiscano quello stesso dominio dei centri superiori encefalici che viene risentito dal nodo deambulatorio bulbare. Infatti quelle variazioni periodiche diminuiscono quando, coll'ablazione del cervello anteriore e dell'intermediario, si permetta lo svolgimento completo delle azioni inibitrici del cervello medio e questo avviene soprattutto in quella parte che più direttamente queste azioni risente, cioè nel treno anteriore. Quando si demoliscano anche i lobi ottici e si lasci libero adito alle attività automatiche del bulbo, allora quelle variazioni riappariscono nettamente, superando di gran lunga quelle che si osservano nelle condizioni normali. Dopo il taglio del midollo spinale, al dorso, esse, per contro, diminuiscono notevolmente nell'arto posteriore, e ciò pure avviene nell'arto anteriore dopo il taglio del midollo cervicale. In altre parole noi troviamo un notevole parallelismo fra i risultati delle indagini attuali e quelle di ricerche anteriori più sopra sommariamente ricordate, le quali mi hanno condotto ad ammettere, l'ho già ripetutamente esposto, che il meccanismo centrale dei movimenti volontari nell'*Emys europaea* si svolga così che il cervello anteriore e l'intermediario neutralizzano più o meno l'azione tonica inibitrice esercitata dai lobi ottici sui centri automatici del bulbo, i quali essendo in continua tensione, danno luogo in tal caso allo svolgimento di impulsi che mettono in azione gli apparecchi spinali. Quando l'animale si muove così che i suoi movimenti appaiono determinati dalla volontà, gli è che gli emisferi ed i talami hanno inibito più o meno, ed in modo diverso nei differenti casi, l'azione d'arresto dei lobi ottici,

sicchè particolari stimoli si estrinsecano dalla midolla allungata che eccitano speciali meccanismi spinali e determinano azioni particolari di moto. Non ho bisogno di ricordare come questi fatti stiano in rapporto colla mancanza di vie lunghe nell'encefalo, e colla grande dignità funzionale del bulbo nelle testuggini, nelle quali questa parte, per la mancanza appunto di vie lunghe e sopra tutto del tratto cortico-spinale, diventa necessariamente l'intermediario di tutti gli atti volontari <sup>(1)</sup>.

Ma le onde di negatività <sup>(2)</sup> e le altre azioni eccitatrici che, per i fatti sopra-descritti, probabilmente si sprigionano dal bulbo, perchè possano mettere in azione gli apparecchi neuromuscolari dei meccanismi motori, devono avere una certa intensità, la quale dipende dal predominio di uno fra gli elementi funzionali antagonistici dell'encefalo sugli altri. Noi infatti possiamo comprendere come quando l'animale è in riposo, l'equilibrio perfetto fra azioni inibitrici ed eccitomotrici possa ciò non ostante non sussistere in modo assoluto, ed in questo caso s'intende come possa avvenire che si propaghi dal bulbo lungo il midollo spinale un'onda o vibrazione nervosa (diciamo così per non saper meglio) insufficiente a provocare movimenti, ma abbastanza efficace per determinare oscillazioni nella eccitabilità, e (volendo distinguere questi due elementi funzionali) nella conducibilità di tutto il sistema motorio dal midollo al muscolo; ed è facile intendere come quest'onda (che noi crediamo poter supporre) vada dileguandosi dai centri alla periferia ed essere al suo minimo nei muscoli. Che se essa ancora sussiste nel tessuto contrattile, dopo la curarizzazione e dopo il taglio del nervo, benchè molto affievolita, ciò dipende forse da una particolare periodicità che assumono le attività nutritive del muscolo quando sia posto in condizioni anormali, od è un esempio di uno dei tanti fatti di ritenzione, di memoria organica, che noi riscontriamo nei tessuti. Si capisce inoltre perchè la fatica esageri quelle oscillazioni; infatti nei tessuti per essa intossicati si deprimono, fra le altre, le attività integrative, e si determinano quindi quelle periodicità più accentuate che abbiamo avuto occasione di osservare. Sono del resto innumerevoli gli esempi che ci dimostrano come l'esaurimento trasformi una funzione ritmica in periodica, e basterebbe a questo proposito ricordare l'influenza del freddo, dei veleni, della fatica sui ritmi cardiaco e respiratorio.

In altre parole a me sembra di poter interpretare i fatti che furono oggetto di questo lavoro, ammettendo che essi dipendano da un'azione periodica del bulbo, e che questa esprima quasi lo svolgimento di impulsi volontari insufficienti, dovuti ad un affievolimento di quelle azioni encefaliche che permettono lo estrinsecarsi più o meno intenso degli atti automatici della midolla allungata, e che, quando invece sono abbastanza energiche, danno luogo alla manifestazione di atti volitivi.

Probabilmente simili impulsi, che dipendono da alternative di predominio funzionale, ora delle azioni inibitorie ed ora delle eccitomotorie, percorrono continuamente l'asse cerebrospinale, e se noi non sempre le possiamo rilevare, egli è verosimilmente perchè essi agiscono con periodi tanto frequenti da non dare effetti clonici, bensì uno

<sup>(1)</sup> Vedi a questo proposito: Edinger, *Untersuchungen über die vergleichende Anatomie der Gehirns, 3 neue Studien über das Vorderhirn der Reptilien*, Frankfurt a. M. 1896; come pure Edinger, *Lezioni sulla struttura degli organi nervosi centrali*. Milano, 1897.

<sup>(2)</sup> Vedi Gotch and Horsley, *On the mammalian nervous System, its functions and their localisation determined by an electrical method*. Philosophical Transactions 1891.



stato tonicamente elevato della eccitabilità spinale (dalla quale deriva forse il così detto tono muscolare), oppure con periodi tanto lenti da riuscire inavvertiti in ragione appunto della loro rarefazione.

Così noi fummo condotti a riconoscere nei centri nervosi spinali dell' *Emys* europea notevoli oscillazioni della eccitabilità determinate da un'azione periodica del bulbo, a supporre che esse derivano dal conflitto fra le azioni inibitrici e quelle di carattere automatico, a lumeggiare l'influenza che quelle oscillazioni esercitano sul modo di reagire d'un animale agli stimoli esterni. Così apparisce che il lavoro interno dei centri volontari, riflettendosi sulle funzioni bulbari, in quanto non si estrinseca come movimenti, si rivela come influenza sulle attitudini funzionali dei centri nervosi e dei tessuti contrattili, influenza che, dovendo avere una base metabolica, si potrebbe classificare fra le funzioni trofiche e che ha evidentemente una non trascurabile azione sui fatti responsivi sia volontari che riflessi.

I tracciati aggiunti a questo scritto sono un piccolo saggio dei numerosissimi che ho ottenuto colle mie ricerche. Debbo dire a questo proposito, che per questo lavoro ho raccolto sperimentalmente duecentotrentasei fogli di grafiche che rappresentano circa *trentaduemila* determinazioni di tempo riflesso, e qualche migliaio di determinazioni di altezza nelle curve di contrazione.

Questo lavoro era già in pronto nel dicembre del 1897, ma per circostanze in parte indipendenti dalla mia volontà, ora soltanto ho potuto pensare a pubblicarlo.

---

FIG.

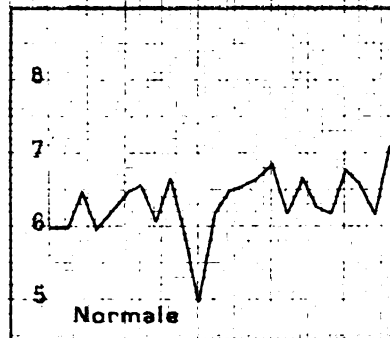
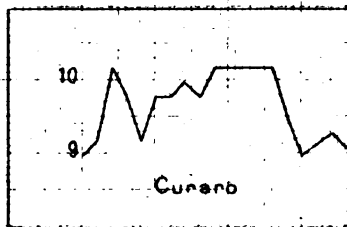


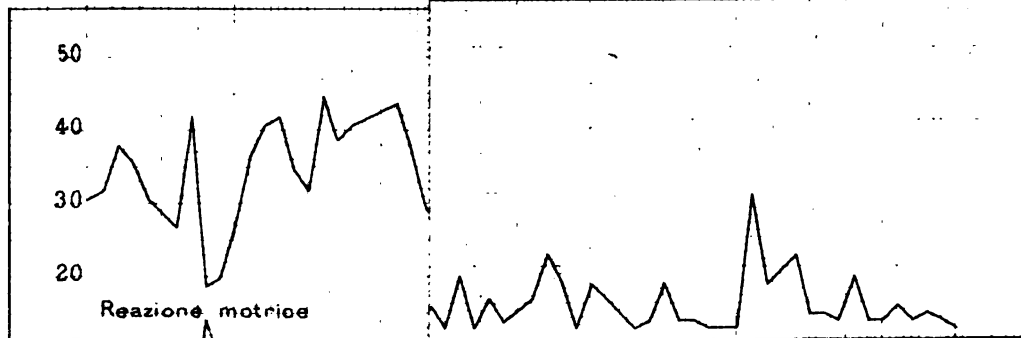
FIG. 11''

FIG.



Merfina

FIG.





---

## RELAZIONE

letta dal Socio COLOMBO, relatore, a nome anche dei Soci CERRUTI e FAVERO, sulla Memoria dell'ing. R. MENOCHIO, intitolata: *Rientramento dei panni*, nella seduta del 7 dicembre 1902.

I sottoscritti, già membri della Commissione per esaminare il lavoro dell'ing. Raffaele Menochio che concorse al premio Santoro pel 1901 con una Memoria sul così detto *Rientramento dei panni*, esprimono il voto che questa Memoria sia inserita negli Atti dell'Accademia.

Nella Relazione della Commissione la Memoria del sig. ing. Menochio è analizzata e giudicata favorevolmente. Si tratta di uno studio teorico e pratico sopra un'operazione importante della lavorazione delle lane, cioè l'inumidimento dei tessuti di lana, fatto in modi opportuni per raggiungere lo scopo di ammorbidirli e renderli meno sensibili all'azione dell'acqua quando sono confezionati ed usati come abiti. Questa operazione è eseguita in modo empirico, generalmente senza che si abbia una idea esatta dei fenomeni che essa produce nel tessuto; e, per questa ragione appunto, non si conoscono le condizioni nelle quali l'operazione dovrebbe esser fatta per meglio raggiungere lo scopo cui essa è destinata.

Il sig. Menochio ha studiato e analizzato diligentemente quei fenomeni, i quali erano bensì stati l'oggetto di indagini anteriori, ma non erano mai stati sottoposti a un esame scientifico come è quello intrapreso dall'autore; il quale con uno studio sottile degli effetti fisici e meccanici dell'inumidimento sopra le fibre tessili delle quali si tratta, sussidiato da opportuni esperimenti, è riuscito a chiarire in notevole parte, se non del tutto, le ragioni dei fenomeni osservati e dell'effetto ottenuto, e a dedurne delle conseguenze che possono essere utile guida nella scelta del metodo migliore di eseguire l'operazione per raggiungere con essa tutti i requisiti voluti.

Il lavoro è condotto con metodo veramente scientifico e si può considerare come un utile contributo alla tecnologia delle materie tessili. La Commissione non credette di poter proporre per esso il conferimento del premio, non per mancanza di merito dell'autore o per insufficienza del suo lavoro, ma specialmente perchè si trattava di una questione di un'importanza notevole bensì per sè stessa, ma piccola in confronto all'importanza del premio e al programma del concorso, il quale si riferisce a una scoperta o invenzione nel campo della meccanica applicata alla filatura e alla tessi-

tura. Siccome però la Memoria del sig. Menochio si può considerare come uno dei rari esempi di un'indagine fatta con vero spirito scientifico e con ben diretti esperimenti sopra un'operazione industriale, e i sottoscritti credono che giovi incoraggiare questa sana tendenza di portare i criteri e i metodi della scienza nel campo dell'industria, e sia bene mostrare come ciò si possa fare e quale vantaggio possano presentare questi studi nell'interesse del progresso industriale, così essi son d'avviso che converrebbe pubblicare la Memoria del sig. ing. Menochio negli Atti dell'Accademia e ne fanno formale proposta.

---

Rientramento dei panni <sup>(1)</sup>.  
Memoria dell'ing. RAFFAELE MENOCHIO.

---

I.

Numerose osservazioni, come l'allungamento dei capelli, l'accorciamento delle corde di canapa, l'aumento di morbidezza nei tessuti, il minore sviluppo di elettricità nella frizione, la maggiore elasticità, ed infine l'aumento di peso, misero in evidenza, già da antico tempo, che tutte le fibre organiche di origine vegetale od animale sono sostanze igroscopiche.

Fibre tessili ed aria, messe a contatto, hanno la proprietà di togliersi reciprocamente ed appropriarsi il vapore acqueo, finchè non si trovino in stato d'equilibrio i rispettivi poteri assorbenti. A che punto poi si trovi l'equilibrio è quanto riesce difficile fissare esattamente.

Certo è che l'allungamento è funzione dell'assorbimento, ma non è ad esso proporzionale; e che non è neppure rettilineo il diagramma che lega l'assorbimento all'umidità relativa dell'aria; contuttociò nel secolo XVIII si credette di potere trovare una legge esatta che legasse l'allungamento all'umidità dell'aria. E Saussure dapprima, poi Dulong, Gay Lussac, Melloni, ed infine Regnault faticarono lungo tempo nella speranza di potere trovare nell'igrometro a capello uno strumento di precisione.

Dopo lunghe prove Regnault si accorse che esattezza non v'era, e, senza avvertire lo scoglio principale, additò giustamente una causa d'errore nella tensione a cui necessariamente deve essere sottoposto il capello.

Gli studi sull'igroscopicità delle fibre tessili furono poi estesi in principio del secolo seguente da Chevreul, il quale determinò per varie sostanze il peso di vapore d'acqua necessario a saturarle; e sperimentando su pezzetti di stoffa del peso di gr. 0,4 — 3,5 ricercò se i tessuti manifestassero una tenacità, a conservar l'acqua, superiore a quanto sarebbe portato dall'equilibrio coll'umidità relativa dell'aria; ossia se si corrispondessero esattamente i risultati ottenuti esponendo prima le stoffe all'umido, e poi essicandole, oppure essicandole prima, poi esponendole in luogo umido <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> I Francesi chiamano *décatir* (cavare il lucido), ed i Toscani *bagnare i panni*, quell'operazione di rifinizione per cui le stoffe di lana perdono l'incartamento, ed acquistano la proprietà di non macchiarsi e non restringersi quando accidentalmente si bagnano. Siccome però, come vedremo in questa Memoria, lo stesso intento si può ottenere senza *cavare il lucido* e senza *bagnare le stoffe*, ho abbandonato le dizioni toscana e francese, che mi sono parse improprie ad indicare l'operazione industriale condotta razionalmente.

<sup>(2)</sup> Compt. rend., II, 292.

I risultati di queste ricerche furono affatto negativi.

Recentemente T. Schloessing figlio fece numerose esperienze per accertare la quantità d'acqua igroscopica contenuta in alcune fibre tessili a diversi gradi di umidità relativa. Egli assodò che l'umidità igroscopica delle fibre varia in funzione della temperatura e dell'umidità relativa dell'aria; ed in altrettanti diagrammi ci rappresentò l'andamento delle curve di idratazione, che riassumono quanto finora si conosce sull'argomento <sup>(1)</sup>.

Ma l'industria tessile, senza alcuna guida scientifica, basandosi su osservazioni casuali, già da tempo aveva notato che i pannilana duri ed incartati, come escono dalla calandra, quando vengono esposti ad una grande umidità, conservano poi anche in seguito una morbidezza maggiore, e ne trasse profitto per perfezionare le stoffe fin prima di metterle in commercio.

Evidentemente la maggiore morbidezza, che si riconosce al tatto, è dovuta ad una maggiore elasticità di flessione delle fibre aggrovigliate, conseguenza di maggiore acqua igroscopica.

Il fatto viene confermato nel seguente specchietto dai volumi decrescenti di compressione di una certa quantità di lana, quantunque a causa dell'attrito fra le fibre, i volumi di sviluppo decrescano inversamente da quanto dovremmo aspettarci dalla legge di elasticità.

VOLUME DI 10 GR. LANA MERINOS			
Igromet.°	Termometro	Compressa 15' sotto 1000 gr. cm. c.	Sviluppo dopo 15' cm. c.
40	9,5	430	1050
50	8,0	400	950
67	8,5	360	900
77	9,0	340	850
90	8,0	320	725
95	8,0	270	470
100	8,5	150	400

Questa proprietà per sè stessa non sarebbe di alcun interesse pratico, non potendo costringere i consumatori a stare in ambienti umidi, se non si potesse trovare il modo di conservare nel panno una quantità d'umidità superiore a quella che si ritiene comunemente in equilibrio coll'aria circostante.

La prima ipotesi, che si presenta come possibile, è che, per fatto della compressione data dalle varie operazioni di filatura, tessitura e rifinitura, possano le fibre centrali, precedentemente saturate, sottrarsi all'influenza dell'aria circostante.

Per appurare questo dubbio, presi due campioni identici per peso e qualità, cioè due nastri di lana senza torsione come provengono dal *gill-box*: diedi quindi ad un campione 100 torte al metro, all'altro 200. Esposti alla temperatura di 100°, dopo un'ora, il nastro più torto segnava un peso di 20 mg. superiore all'altro: portati successivamente all'aria libera, il campione più torto segnò per alcuni giorni un peso

<sup>(1)</sup> Compt. rend., CXVI, 808.

notevolmente inferiore. Dopo 12 giorni i pesi si uguagliarono, per offrire poi nuovamente qualche differenza, dovuta alla minor sensibilità del campione più torto col variare dell'umidità relativa.

DIFFERENZA DI PESO DOVUTA A COMPRESSIONE			
Giorni dopo l'essicazione	Peso in meno nel campione a 200 torte	Giorni dopo l'essicazione	Peso in meno nel campione a 200 torte
1	35/10000	7	12
2	20	8	15
3	17	9	8
4	15	10	5
5	15	11	5
6	17	12	0

È innegabile dunque che l'essicazione delle fibre serrate, come si trovano nei filati, si fa con qualche difficoltà; ed i tessuti, specialmente se follati, quando siano opportunamente idratati, possono conservare per parecchi giorni un'umidità superiore alla normale, anche quando vengano distesi all'aria libera, e tanto più quando vengano conservati piegati.

Però queste differenze non sono molto grandi per influire sensibilmente sull'elasticità, ed in tutti i modi poi avrebbero termine dopo un tempo che sarebbe piccolo rispetto a quello che generalmente intercede tra la fabbricazione e l'uso domestico.

Allora, non soddisfatto di questi risultati, ripresi da capo le esperienze di Chevreul, scegliendo campioni molto più sensibili, e facendo costruire appositamente all'officina Galileo una bilancia per sostituzione con graduazione a centigramma, che mi permettesse una grande rapidità di pesate.

In questo modo potei constatare, in modo sicuro, che esponendo lana od altre fibre tessili in vari ambienti aventi umidità relative crescenti, essi segnano sulla bilancia pesi molto minori di quelli che si ritrovano poi con un percorso inverso, anche avendo l'avvertenza di aspettare che l'indice della bilancia si sia mantenuto immobile per qualche tempo. Ossia noi abbiamo per ciascun tessile una curva di idratazione ed una di evaporazione ben distinte; epperò il diagramma di igroscopicità non può essere tracciato con una semplice linea, come ha creduto T. Schloesing figlio (<sup>1</sup>), ma deve essere rappresentato con un ciclo entro al quale sono comprese tutte le linee segnavanti variazioni di peso in rapporto all'umidità relativa dell'aria (<sup>2</sup>).

Per istudiare questo fenomeno, che chiamerei di isteresi igroscopica, invece di fare oscillare un solo campione e determinare per ciascuna pesata il grado di saturazione dell'aria, preferii, per maggiore semplicità ed esattezza, pesare ad umidità normale tre campioni identici di 10 grammi ciascuno, conservare il n. I per termine di paragone, esporre il n. II per qualche ora all'aria satura, ed il n. III prima all'aria satura, e poi durante un'ora in aria secca a 100°, quindi esporli tutti tre all'aria libera in una camera chiusa e pesarli ogni giorno.

(<sup>1</sup>) Comptes rend., CXVI-808.

(<sup>2</sup>) Lo stesso fenomeno di isteresi ho constatato anche nel cotone e nella seta.



Differenza d'acqua igroscopica

Giorni successivi all'essiccazione ed all'idratazione	Termometro Igrometro	N. I	N. II	N. III	Giorni successivi all'essiccazione ed all'idratazione	Termometro Igrometro	N. I	N. II	N. III
		Peso d'acqua su 100 di materia secca	Peso d'acqua in più del n. I	Peso d'acqua in meno del n. I			Peso d'acqua su 100 di materia secca	Peso d'acqua in più del n. I	Peso d'acqua in meno del n. I
1	8-72	20,24	+ 3,00	— 0,65	26	10-76	20,48	+ 1,73	—
2	8-68	19,98	+ 2,48	— 0,78	27	11-79	20,60	+ 1,75	—
3	8-70	20,04	+ 2,33	— 0,80	28	3-90	22,44	+ 2,76	—
4	8-67	19,96	+ 2,21	— 0,79	29	11-70	20,13	+ 1,62	—
5	0-75	21,48	+ 2,72	— 0,74	30	12-48	17,76	+ 0,72	—
6	7-68	19,86	+ 2,07	— 0,72	31	12-65	19,38	+ 1,02	—
7	7-68	19,92	+ 2,02	— 0,72	32	11-65	19,50	+ 0,96	—
8	7-68	19,80	+ 1,80	— 0,78	33	12-76	19,86	+ 1,08	—
9	7-70	20,04	+ 1,88	— 0,78	34	11-70	19,98	+ 1,08	—
10	7-70	19,86	+ 1,84	— 0,74	35	11-70	19,98	+ 1,08	—
11	7-72	20,22	+ 1,87	— 0,72	36	11-70	20,16	+ 1,08	—
12	7-73	20,34	+ 1,84	— 0,72	37	11-70	20,31	+ 0,96	—
13	7-74	20,40	+ 1,73	— 0,69	38	11-68	19,90	+ 0,96	—
14	8-75	20,43	+ 1,88	— 0,58	39	10-69	20,04	+ 1,14	—
15	8-74	20,36	+ 1,87	— 0,53	40	10-72	20,22	+ 1,10	—
16	9-70	20,04	+ 1,58	— 0,60	41	10-70	20,22	+ 1,05	—
17	9-71	20,10	+ 1,59	— 0,60	42	10-70	20,12	+ 0,99	—
18	9-72	20,22	+ 1,67	— 0,57	44	10-74	20,40	+ 1,23	—
19	10-77	20,40	+ 1,62	— 0,73	52	10-73	20,34	+ 1,14	—
20	9-71	20,18	+ 1,65	— 0,54	54	10-80	20,91	+ 1,24	—
21	9-72	20,22	+ 1,58	— 0,57	57	12-80	20,88	+ 1,28	—
22	10-78	20,64	+ 1,75	— 0,54	59	12-73	20,42	+ 1,23	—
23	10-78	20,67	+ 1,61	— 0,62	60	12-76	20,70	+ 1,32	—
24	10-76	20,46	+ 1,52	— 0,48	61	12-72	20,25	+ 1,22	—
25	10-78	20,64	+ 1,76	— 0,36	62	13-70	20,16	+ 1,14	—

a dovuta ad isteresi

Termometro Igrometro	N. I	N. II		N. III	Giorni successivi all'essiccazione ed all'idratazione	Termometro Igrometro	N. I	N. II		N. III	
	Peso d'acqua su 100 di materia secca	Peso d'acqua in più del n. I		Peso d'acqua in meno del n. I			Peso d'acqua su 100 di materia secca	Peso d'acqua in più del n. I		Peso d'acqua in meno del n. I	
9-62	19,34	+	1,05	— 0,21	290				Esposto il n. II alla nebbia	Esposto il n. III alla nebbia	
12-60	19,38	+	1,08	— 0,18							
12-55	18,84	+	0,96	— 0,12	292	—	20,96	+	2,10	+	1,98
10-68	19,98	+	1,08	— 0,24	300				Tenuto durante 40 giorni il n. II sotto campana con acqua.	Esposto durante 40 giorni il n. III ad oscillazioni giornaliere tra 4-60 dell'igrometro.	
11-72	20,42	+	1,11	— 0,33	↑ ↓						
12-70	20,28	+	1,17	— 0,23							
14-72	20,18	+	1,14	— 0,24							
14-70	20,30	+	1,11	— 0,21							
15-68	20,00	+	0,99	— 0,24							
16-54	18,53	+	0,96	0,00	340	.					
16-63	19,68	+	0,96	+	0,01	341	11-77	19,39	+	3,22	— 1,05
13-30	13,80	+	0,60	+	0,24	342	11-76	19,41	+	2,82	— 1,12
12-49	17,10	+	0,60	+	0,09	343	11-76	19,41	+	2,79	— 1,00
11-56	18,30	+	0,60	0,00	344	12-72	19,15	+	2,58	— 0,94	
11-60	18,70	+	0,60	— 0,06	345	12-70	18,84	+	2,27	— 0,94	
11-58	18,30	+	0,60	— 0,12	346	10-50	17,20	+	2,11	— 0,61	
12-65	19,08	+	0,66	— 0,12	347	11-65	18,68	+	1,80	— 0,94	
15-68	19,29	+	0,66	— 0,18	348	11-67	18,82	+	1,78	— 1,00	
16-70	19,64	+	0,69	— 0,15	349	12-68	18,84	+	1,62	— 1,00	
15-50	17,50	+	0,72	— 0,08	351	11-68	18,96	+	1,74	— 1,02	
—	19,26	+	0,66	— 0,15	353	11-70	19,11	+	2,05	— 0,94	
24-68	20,36	+	0,75	+	0,19	356	13-67	18,88	+	1,84	— 0,96
40-15	9,88	—	0,47	— 0,71	358	13-65	18,88	+	1,82	— 0,94	
—	17,76	+	0,48	+	0,12	360	14-68	19,05	+	1,82	— 1,00
—	21,02	+	0,45	+	0,09	362	17-69	19,17	+	1,70	— 1,02

La precedente esposizione del campione III nell'aria satura fu necessaria per conservarlo nelle stesse condizioni fisiche del n. II, perchè, come vedremo, l'umidità ha per effetto di allargare molto il nastro, rendendo più sensibili le fibre.

Non volli poi prolungare oltre un'ora l'esposizione in aria secca, per essere certo di non avere modificazioni chimiche; poichè la completa essiccazione a 100° ha per effetto d'ingiallire la lana.

Nel 1° giorno di osservazione, avendo l'aria 72 % di saturazione e temperatura 8°, lo stato dei tre campioni deve essere rappresentato da tre punti distinti A, C', E', aventi la stessa ascissa ed ordinate rispettivamente 20,24 23,24 19,59; e possiamo indicare in modo dimostrativo l'andamento della curva seguita dal punto figurativo del campione II nell'oscillazione (72-100-72) segnando AB<sub>1</sub> ascendente, ed un tratto B<sub>1</sub> C' discendente.

Il campione III dopo aver percorsa la stessa traiettoria proseguirà ancora con un tratto C' D<sub>1</sub> discendente, e D<sub>1</sub> E' ascendente. La prima parte dell'oscillazione produsse nel campione un aumento permanente di peso misurato dal segmento positivo A C' ; la seconda parte dell'oscillazione produsse una diminuzione misurata dal segmento negativo C' E'.

Noi non conosciamo tutte le continue e minute oscillazioni fatte dagli stessi campioni nei giorni successivi: però abbiamo notato una pesata al giorno che approssimativamente serve ad indicarci l'andamento principale della traiettoria.

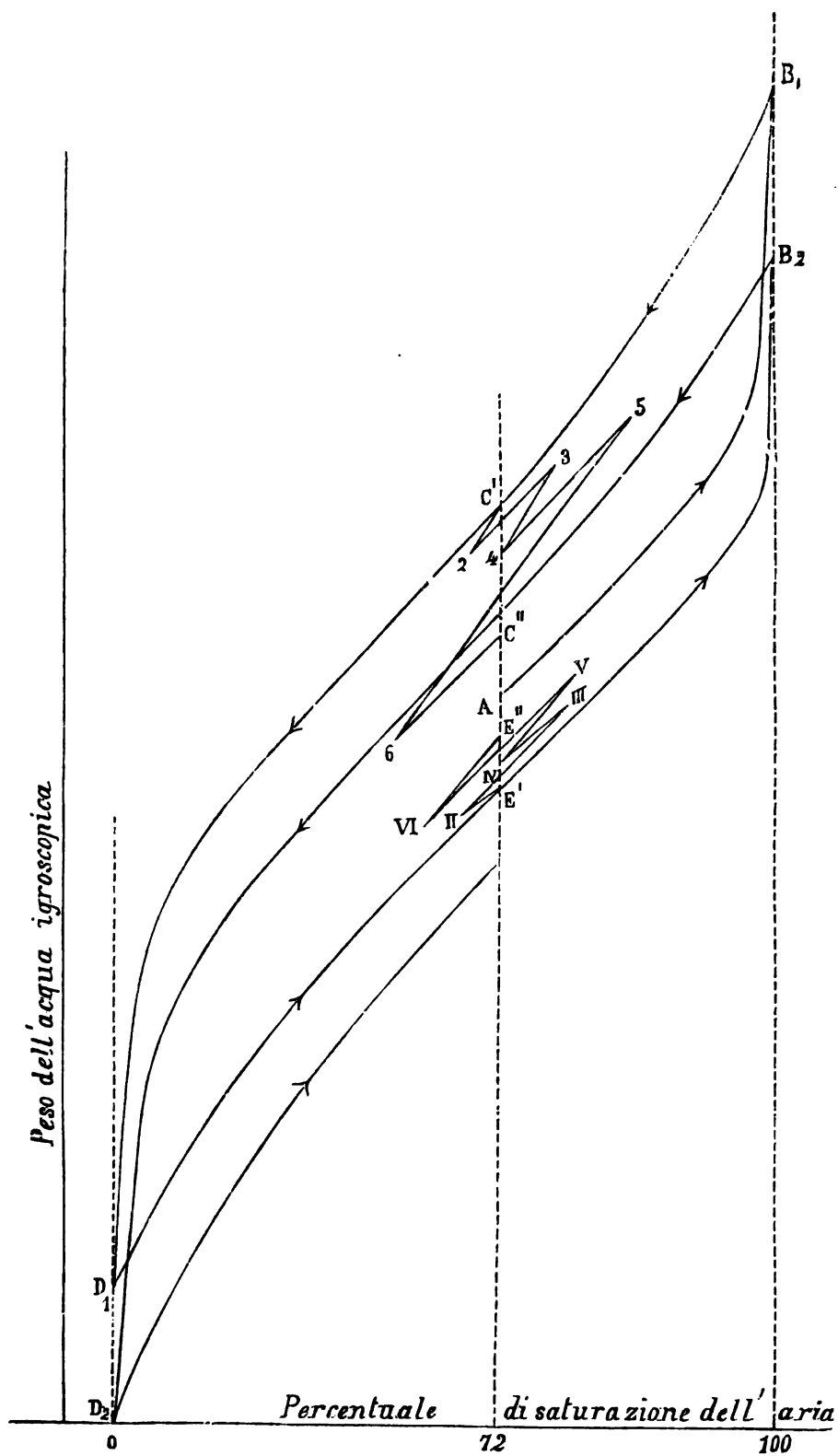
Avvertiamo che ad ogni piccola oscillazione il punto figurativo percorre piccole linee ascendenti e poi discendenti, oppure discendenti e poi ascendenti E', II, III, IV, V, VI, VII, secondo che cresce o diminuisce il grado di saturazione dell'aria, cioè linee distinte intersecantisi e figuranti come tanti *zig-zag* che ad ogni passaggio sull'ordinata 72 fanno accostare il valore del III campione al n. I. Il ravvicinamento naturalmente fu più sensibile dopo i giorni 28, 30, 90, 263 perchè più forti furono le oscillazioni.

Mentre il punto E' va lentamente accostandosi ad A, le stesse oscillazioni producono un movimento inverso nel campione II per modo che il suo punto figurativo descrive dei *zig-zag* C', 2, 3, 4, 5, 6, 7, che da C' lo fanno dirigere lentamente verso il punto A.

Dunque sull'ordinata 72 esiste un punto ideale (che non sarà probabilmente A) al di sotto del quale tutti i punti figurativi ricevono dalle piccole oscillazioni aumenti di peso, ed al di sopra ricevono diminuzioni di peso.

E siccome a ciascuna ordinata corrisponde uno di questi punti, congiungendoli avremo la *linea degli stati naturali* dividenti lo spazio in due regioni; nella inferiore sonvi tutti i punti rappresentanti stati del corpo in cui piccole oscillazioni producono aumento di peso, e nella superiore gli stati in cui piccole oscillazioni producono diminuzioni di peso.

Dopo 289 giorni di continue oscillazioni, la differenza delle ordinate nei campioni II e III da 3,65 era ridotta a 0,36: con tuttociò dopo una oscillazione (75-100-75), i due valori non si pareggiarono, ma conservarono ancora una differenza di 0,12; il che dimostra che sulla ordinata 100 i due punti figurativi si mantennero distinti;



e più distanti sarebbero stati se invece di aspettare 289 giorni avessimo continuato subito l'oscillazione del III campione fino a 100.

Da ultimo, per un periodo di 40 giorni, abbiamo fatto oscillare una volta al giorno il campione III fra le ordinate 4-60, ed il campione II fra ordinate prossime a 100; e la conseguenza fu, che riportati i campioni nello stesso ambiente, la distanza dei due punti figurativi rimase:

dopo 24 ore	di 4,27 %	sull'ordinata	77
" 21 giorni	2,72	" "	69
mentre prima con una sola oscillazione si aveva:			
dopo 24 ore	3,65 %	sull'ordinata	72
" 21 giorni	2,15	"	72.

Possiamo quindi formulare la seguente legge:

« Quando si fa oscillare una massa di lana tra due limiti di umidità relativa, il punto figurativo non segue da principio un ciclo chiuso, ma le successive posizioni sulle ordinate delle umidità limite vanno accostandosi, finchè dopo un numero conveniente di oscillazioni, la traiettoria si confonde con un ciclo chiuso ».

Dal che ne emerge una conseguenza importante per la condizionatura di tutte le fibre tessili, cioè, una essiccazione anche prolungata a 100° non basta per espellere tutta l'acqua contenuta nelle fibre: ripetendo le essiccazioni a 100° con alternati passaggi nell'aria libera, si devono trovare delle quantità che crescono fino ad un certo limite; e questo limite solamente ci rappresenta in modo assoluto il valore dell'acqua igroscopica.

È facile però comprendere come la determinazione del valore assoluto dell'acqua igroscopica, ottenuta con ripetute oscillazioni a 100°, se è possibile per scopo scientifico, richiede troppo tempo per le esigenze commerciali. Onde, già prima del 1877, lo stabilimento di condizionatura di Roubaix cercava di ottenere l'intento con essiccazione a temperatura più elevata, cioè a 120° per la seta, 110° per la lana, 100° per il cotone. Il Congresso internazionale di Torino propose 120° per la seta e 105-110° per tutte le altre fibre.

Questa diversità di trattamento suggerita dai pratici sarebbe per avventura in rapporto ad una maggiore o minore isteresi? oppure la temperatura fu unicamente limitata dal pericolo più o meno prossimo di combustione?

Questa seconda ipotesi riteniamo più probabile.

Come corollario dell'enunciato precedente possiamo aggiungere:

« Variando i limiti di oscillazione, si avranno nuove traiettorie che tenderanno parimenti ed un ciclo chiuso; ma ritornando poi ai limiti di prima, la traiettoria sarà di nuovo variabile, e raggiungerà il ciclo chiuso solamente dopo un conveniente numero di oscillazioni ».

Da ciò risulta evidente che l'igrometro a capello non può assolutamente servire a misurare con precisione l'umidità dell'aria; ed è strano che vi avesse tanta fede Saussure, mentre egli stesso aveva osservato, senza darsene spiegazione, che due igrometri, i quali avevano soggiornato lungo tempo in aria avente 40 % di saturazione.

trasportati per breve tempo, l'uno in umidità maggiore, l'altro minore, quando vennero riportati nel primo ambiente segnarono rispettivamente 42 e 37 e non oltre <sup>(1)</sup>.

Finora ci siamo occupati di oscillazioni di umidità; ma siccome, fermo restando il grado di saturazione dell'aria, il peso d'acqua igroscopica varia colla temperatura, è naturale che lo stesso fenomeno di isteresi deve prodursi per oscillazioni di temperatura.

Onde trova anche naturale spiegazione il fatto lamentato da Regnault, che un igrometro conservato in aria secca per la determinazione dello zero, continuava ancora a variare dopo tre mesi, accorciandosi il capello in ragione di 1 grado in quindici giorni <sup>(2)</sup>.

Il fenomeno non era da attribuirsi a lentezza di evaporazione, ma alle oscillazioni di temperatura.

Ora, prima di riassumere le condizioni necessarie per dare ai panni la massima morbidezza, è opportuno esaminare in che consista il fenomeno dell'assorbimento, che molti corpi devono a reazione chimica, in altri si vuole sia dovuta a pura legge fisica.

La teoria del Thomson sull'influenza che esercitano nella condensazione del vapore le superficie contenenti un'infinità di spazi capillari concavi <sup>(3)</sup>, porse occasione al Van der Mensbrugghe di affermare senz'altro che l'igroscopicità di tutte le fibre tessili animali o vegetali è dovuta unicamente alla loro struttura porosa <sup>(4)</sup>.

L'osservazione microscopica ci rivela infatti che nei peli animali la superficie esterna è formata da scaglie incastrate le une nelle altre e libere di sollevarsi ad una estremità, e che le cellule midollari presentano attorno ad un nucleo centrale un ammasso variabile di numerose granulazioni opache, che anticamente si riteneva fossero di grasso, ed oggidì fu provato essere costituite da tante bollicine d'aria.

La penetrazione dell'aria in un pelo essiccato, osserva il Boccardi, è tanto rapida da presentare l'aspetto di una corrente nera rapidissima, tanto da far supporre essere gli alveoli delle cellule in comunicazione diretta fra loro <sup>(5)</sup>.

La stessa struttura porosa si trova nel taglio delle piante, senza di che non sarebbe possibile la respirazione durante la vegetazione. E perfino nella peluria del cotone, che ha solamente ufficio di proteggere i semi, si riscontra la forma spugnosa, giacchè sotto pressioni enormi essa si polverizza in particelle impercettibili quando è umida, e non subisce la minima alterazione quando è secca, come dimostrano le esperienze di Spring <sup>(6)</sup>.

Essendo dunque innegabile l'esistenza di numerose cavità microscopiche alla superficie e nell'interno delle fibre tessili, questa può esser causa sufficiente, secondo la teoria di Thomson, a produrre la condensazione del vapore.

È certo che nei pori delle fibre si fa non solamente assorbimento di vapor acqueo, ma condensazione. Per esempio 1 Kg. di lana anidra alla temperatura di 4°, portata in aria satura, assorbe circa Kg. 0,3 di vapor acqueo, rappresentante un

<sup>(1)</sup> H. B. De Saussure, *Essais sur l'hygrométrie*.

<sup>(2)</sup> Ann. de chim., III, XV, 129.

<sup>(3)</sup> Phil. Mag. XLII, 448.

<sup>(4)</sup> Bull. Acad. Belgique, III-XIX, 101.

<sup>(5)</sup> Rend. Accad. Napoli, XVI, 99.

<sup>(6)</sup> Ann. de Chim., V-XXII, 170.

volume di 50 mc.; ora, detta lana può senza grande pressione essere contenuta in  $\frac{1}{100}$  di mc.; quindi nel vapore abbiamo riduzione di volume superiore ad  $\frac{1}{5000}$ ; volendo spiegare il fenomeno con sole forze fisiche, dovremmo ammettere nell'interno dei pori una pressione di molte atmosfere. E se realmente esistesse una differenza di pressione così forte tra l'interno e l'esterno, la diminuzione di una atmosfera non dovrebbe produrre variazione d'importanza; invece, se noi esponiamo la lana nel vuoto essa non perde intieramente l'acqua igroscopica, ma la maggior parte.

Saussure avvertiva che nel vuoto di 99/100 il suo igrometro scendeva a 25° della sua scala isometrica, che corrisponderebbe circa all'11% di saturazione secondo la scala di Regnault. Pare dunque esistere all'interno una pressione maggiore che all'esterno, ma minore di quanto sarebbe fisicamente necessaria per liquefare tutto il vapor d'acqua assorbito.

Ammessa la condensazione del vapore, non reca alcuna meraviglia che la temperatura della lana, essicata a freddo con acido solforico o cloruro di calce, si elevi di parecchi gradi quando viene esposta in aria satura avente anche solamente il 50% di saturazione; ma non si può rimarcare senza sorpresa che si abbia anche uno sviluppo di calore, quando la seta, e probabilmente anche le altre fibre, vengono immerse nell'acqua, come c'informa Vignon <sup>(1)</sup>. Contrariamente quindi all'opinione di Van der Mensbrugghe, io sono d'avviso che l'igroscopicità delle fibre tessili non sia dovuta a forza fisica, ma a reazione chimica di alcuni composti deliquescenti che si trovano nelle cellule midollari delle fibre stesse.

La fisiologia vegetale ammette che, durante la vita delle piante, l'acqua, attratta dalle radici con forza proporzionale al grado di densità del succo contenuto nelle cellule, attraversi lo strato di citoplasma che le ricopre, creando all'interno una forte pressione capace di dilatare meccanicamente le cellule. Queste avide d'acqua sono tutte messe in comunicazione con l'aria esterna mediante stomi e canali capillari.

Se la condensazione del vapore nelle fibre vegetali fosse dovuta ad un fenomeno puramente fisico, come crede Van der Mensbrugghe, non parrebbe naturale che nel periodo di vita le cellule assorbissero l'acqua appena condensata, mettendo i canali capillari in grado di condensarne della nuova? — In altri termini non sembrerebbe naturale che le piante in genere, od almeno le inferiori sprovviste di radici, come le boraccine, le bromeliacee ecc., conservate in atmosfera molto umida, potessero vivere assorbendo l'acqua atmosferica?

Le esperienze di Duchartre <sup>(2)</sup> e di Geleznow <sup>(3)</sup> lo smentirono. Due campioni di *Sphagnum acutifolium*, e *cymbifolium* conservati 130 giorni in atmosfera prossima alla saturazione, continuarono a perdere di peso, tanto nel 1° mese in cui si mantennero in vita, quanto dopo l'ingiallimento e la morte: in seguito, giunti ad un certo grado di prosciugamento, cessò l'evaporazione costante, incominciando a crescere o diminuire il peso col variare dell'umidità dell'aria.

È noto che nel periodo di vita, ossia di massima dilatazione, le cellule devono essere circondate di vapore saturo, che viene normalmente loro somministrato per assor-

<sup>(1)</sup> Compt. rend. CX-286, 909.

<sup>(2)</sup> Compt. rend., LXVII, 775.

<sup>(3)</sup> Bull. Acad. S<sup>t</sup> Pétersbourg, XX, 367..

bimento dalle radici; cessando l'assorbimento, è probabile che le cellule conserverebbero la stessa dilatazione, se l'aria esterna con cui sono in comunicazione, fosse perfettamente satura (cosa che praticamente non poterono ottenere il Duchartre e il Geleznov); l'evaporazione incomincia appena si abbassa leggermente il grado igrometrico dell'aria; e probabilmente saturandosi l'aria ritornerebbe l'assorbimento.

La difficoltà di misurare e mantenere costanti i gradi igrometrici superiori, nei quali ha la massima inclinazione la curva dell'assorbimento, rende inconcludenti e facilmente erronee le osservazioni nelle maggiori umidità dell'aria, ed apparisce invece chiaramente la legge che lega la densità dei succhi cellulari al grado di umidità dell'aria negli ambienti di umidità media.

Anche pei peli animali è generalmente ammesso dagli istologi esistere nel midollo e nella regione corticale un pigmento <sup>(1)</sup> la cui composizione non è perfettamente conosciuta; sappiamo però che l'essudato esterno (*suint*) è composto di svariatissimi sali potassici, in gran parte solubili nell'acqua <sup>(2)</sup>.

Il Chevreul aveva avvertito la deliquescenza tutta speciale di questi sali; e mentre constatava che nei filati di lana e fibre diverse, esposte in aria satura, l'aumento di peso cessava generalmente dopo dieci giorni, nella lana in *suint* continuava invece ancora dopo venti giorni, pur essendo già salito a 219,96% della materia secca <sup>(3)</sup>.

È quindi lecito supporre che anche il pigmento interno ritenga in parte le proprietà del *suint*, e sia causa dell'assorbimento od evaporazione in rapporto all'umidità dell'aria.

Qualche appoggio a questa ipotesi sulle cause dell'igroscopicità nelle fibre tessili si può pure avere per analogia dai lavori di Bunsen <sup>(4)</sup>, di Warburg <sup>(5)</sup>, e di Mylius <sup>(6)</sup>, comprovanti che il vetro, ritenuto finora come uno dei corpi eminentemente igroscopici, deve questa proprietà non a forze fisiche, ma alla presenza dell'alcali libero contenuto in eccesso.

Ma una dimostrazione esauriente forse non si potrà avere che quando si riesca ad asportare tutto il pigmento interno. A me ciò non è riuscito; avendo fatto bollire lungo tempo e tenuto a bagno durante otto giorni la lana nel solfuro di carbonio, non ottenni la minima diminuzione di peso in confronto di quella industrialmente sgrassata con soda e sapone.

Accettando questa teoria sull'igroscopicità delle fibre tessili, ne emergerebbe la necessità, per conservare la morbidezza della lana, di escludere quei processi industriali che possono alterare la composizione chimica del pigmento.

Noi sappiamo che questo pigmento può conservarsi inalterato per lunghissimi anni, avendo il Pictet osservato che i capelli di una mummia di 2000 anni servivano per le indicazioni igrometriche ugualmente bene come i capelli freschi <sup>(7)</sup>.

<sup>(1)</sup> Kolliker, *Éléments d'histologie*. — Testut, *Traité d'anatomie*

<sup>(2)</sup> Marker e Schulze in Jour. f. prakt. chem. CIII, 193. — Maumené, Compt. rend., CIII.

<sup>(3)</sup> Compt. rend., II, 292.

<sup>(4)</sup> Wied. Ann. XXIV, 321.

<sup>(5)</sup> Wied. Ann. XXVII, 481.

<sup>(6)</sup> Zeitschrift f. Instrumentenkunde 1889, IX, 50, 117.

<sup>(7)</sup> Bib. Univ. I, XXVIII, 120.



Il pigmento non si altera quando la lana è fatta bollire nell'acqua, ma nelle stufe di essicazione è probabile avvenga a 100° un principio di decomposizione, perchè la lana ingiallisce; e lo stesso deve succedere nella pressa col calore irradiante da piastre di rame riscaldate a fuoco diretto, e nelle calandre con cilindri di ghisa scaldati a vapore (1).

Riassumendo dunque, per dare ai panni la maggior morbidezza consentita dalla torsione dei filati e dalla compattezza del tessuto, conviene:

1) Evitare nelle operazioni di rifinitura una essicazione capace di alterare il pigmento, o per permanenza troppo lunga sotto la pressa, o per temperatura troppo elevata nella calandra;

2) Evitare il ripetersi di queste essicazioni ancorchè non oltrepassino il limite a cui viene alterato il pigmento;

3) Sottoporre infine il tessuto alla massima idratazione, con passaggio in aria satura alla temperatura più bassa possibile, e ripetere varie volte questa oscillazione.

## II.

La bagnatura di panni, oltre al conferire morbidezza, cagiona nei panni un restringimento.

Il fatto è notorio; si provoca come un effetto utile; si sa che si ottiene coll'umidità e col calore; ma nessuno ha mai ragionato di esso scientificamente; e per quanto l'argomento sia umile, e la natura della materia male si presti ad esperienze rigorose, pur tuttavia gli effetti sono tanto sensibili, che possono per avventura contribuire a dilucidare le leggi generali sull'elasticità dei corpi.

Si sa che dopo la tessitura molti tessuti sono sottoposti ad operazioni che lasciano delle pieghe, ed anche una disuguaglianza nella larghezza della pezza. Per ovviare a questi inconvenienti già da antico tempo si usavano i tiratoi.

L'operazione si pratica ancora oggidì servendosi di meccanismi più celeri e più potenti; ma qualunque sia il sistema di tiratoio, la parte sostanziale è sempre una tensione trasversale che si esercita sul tessuto umido, e che dura fino a tanto che la stoffa sia asciutta.

La tensione trasversale sulla stoffa si suddivide in altrettanti stiramenti nei filati e nelle fibre elementari, producendo degli allungamenti che hanno differenti rapporti colle forze traenti. Giacchè, mentre nelle fibre elementari pare si verifichi fino al limite di elasticità la legge di Gravesande, nei filati e nei tessuti il diagramma di elasticità è rappresentato da una curva marcatamente rivolta verso l'asse dei pesi (2).

(1) L'ingiallimento avviene a 100° in aria stagnante, con calore irradiato da superficie metalliche; e invece non succede a temperatura anche notevolmente maggiore, quando la lana è attraversata da aria abbondante lanciata a grande velocità.

(2) Il Tresca (Comptes rendus, XCV, 1815) fece rilevare questo andamento speciale della curva nei tessuti, attribuendo il fatto unicamente alla sinuosità dei fili di trama e catena prodotta dal loro intreccio. Questa è certamente una causa, ma non la sola.

Una proprietà comune a tutte e tre le forme del corpo: fibra, filato, o tessuto, di lana, è che, per l'applicazione di ogni peso traente, ad un primo allungamento istantaneo, succedono in modo continuo nuovi allungamenti notevolissimi, conforme all'osservazione fatta da Weber sulla seta <sup>(1)</sup>, e quando dopo un tempo assai lungo il corpo è divenuto immobile, se sopprimiamo la forza, il corpo si accorcia istantaneamente di una certa quantità, ma poi continua a ritirarsi notevolmente per parecchio tempo (fenomeno avvertito da Kohlrausch anche nei metalli <sup>(2)</sup>), e quando ha preso una forma stabile, noi riscontriamo in esso una lunghezza superiore a quella iniziale, cioè rimane nel corpo una *deformazione permanente*.

Sotto al limite di elasticità queste quantità riescono relativamente piccole e difficili ad essere misurate nella lana; oltrepassato questo limite, crescono enormemente gli allungamenti e le deformazioni permanenti, in modo da riuscire evidente che queste ultime stanno in ragione inversa dell'elasticità; cioè, crescendo l'umidità igroscopica o la temperatura, a pari forze corrispondono allungamenti maggiori e deformazioni permanenti minori; e per aria satura ed alta temperatura la lana si accosta molto ai corpi di elasticità perfetta.

Un'esperienza grossolana sui filati mi diede a parità di tensione i seguenti risultati:

A bassa temperatura	Allungamento su 100	Rientro	Deformazione permanente
Filo saturo di umidità . .	55	54,...	0,...
Filo con 50 % di saturazione	30	17	13

Io ho trovato sperimentalmente nei filati il diagramma di elasticità piegare assai verso l'asse dei pesi; risultato che si poteva anche prevedere teoricamente, ammesso nelle fibre un diagramma rettilineo.

Infatti se chiamiamo  $d$  il diametro di un filo avente  $n$  torte sull'unità di lunghezza, con  $\pi x$  e  $p$  indichiamo lo sviluppo e il passo dell'elica costituita da una fibra esterna sulla stessa lunghezza di filo,  $\pi p = 1$ , per l'applicazione di un peso il diametro del filo diminuisce e diviene  $d'$ , le lunghezze del filo e della fibra  $\pi p$  ed  $\pi x$  divengono rispettivamente  $\pi p'$  ed  $\pi x'$  ricevendo gli allungamenti  $n(p' - p)$  ed  $n(x' - x)$ .

Chiamando  $\beta$  e  $\beta'$  gli angoli che la tang. all'elica fa colla generatrice del cilindro prima e dopo la trazione si ha:

$$\begin{aligned} (p' - p) - (x' - x) &= \pi d' \cot \beta' - \pi d \cot \beta - \frac{\pi d'}{\sin \beta'} + \frac{\pi d}{\sin \beta} \\ &= \pi d \tan \frac{\beta}{2} - \pi d' \tan \frac{\beta'}{2}. \end{aligned}$$

Ora  $d' < d$ ,  $\beta' > \beta$ , e per conseguenza  $\tan \frac{\beta}{2} > \tan \frac{\beta'}{2}$  ossia la 2<sup>a</sup> parte dell'uguaglianza sarà sempre  $> 0$ .

Cioè l'allungamento del filo è maggiore dell'allungamento delle singole fibre. Supponendo poi costante  $\beta - \beta'$  avremo che la differenza  $\tan \beta - \tan \beta'$  e quindi anche  $\tan \frac{\beta}{2} - \tan \frac{\beta'}{2}$  riuscirà tanto maggiore quanto più grandi saranno gli angoli  $\beta$  e  $\beta'$ . Quindi per pesi progressivi l'allungamento del filo sarà massimo da principio ed andrà in seguito diminuendo, ossia il diagramma sarà una curva rivolta verso l'asse dei pesi.

<sup>(1)</sup> Poggend. Ann. LIV, 1.

<sup>(2)</sup> Poggend. Ann. CLVIII, 337.

Di queste deformazioni permanenti molto si è parlato a proposito dei metalli, senza concludere precisamente se esse rappresentino una nuova posizione di equilibrio stabile fra le molecole, oppure un equilibrio instabile reso solamente possibile temporariamente da attrito interno, conservando la materia un'energia latente capace di riportarle alle dimensioni di prima quando venisse a sopprimersi l'attrito.

Questo fenomeno essendo il cardine su cui posa il rientramento dei panni, è necessario analizzare i particolari della tensione elastica.

Corpi perfettamente omogenei probabilmente non esistono in natura; non lo sono poi certo le fibre organiche, nelle quali il microscopio ci rivela una struttura diversa negli strati concentrici; quindi si capisce che il grado di elasticità non deve essere lo stesso in tutti i punti di un pelo.

Se  $n$  sono le molecole di una sezione trasversale, possiamo supporre la fibra costituita da  $n$  serie aventi ciascuna  $\alpha$  molecole legate l'una all'altra nella direzione della forza.

Se l'elasticità nelle diverse serie è differente, le deformazioni non si compiranno nello stesso tempo, come osserva Faurie <sup>(1)</sup>, ma prima nelle serie più elastiche, e successivamente dopo in quelle meno elastiche. Quindi incomincerà a formarsi uno spostamento di punti di contatto lateralmente fra le varie serie, e questo succedersi di piccole azioni e reazioni è causa dell'allungamento susseguente (elastische nachwirkung).

Terminato il lavoro interno provocato nella fibra dall'applicazione di una forza  $F$ , le reazioni che si svilupperanno fra le molecole di ciascuna serie non saranno sicuramente uguali, ma più piccole nelle serie dotate di maggior elasticità, e più grandi in quelle aventi un coefficiente di elasticità più elevato.

Continuando la forza a crescere, si giungerà ad un punto in cui la reazione sviluppata nelle serie meno elastiche raggiungerà la forza di coesione, ed allora quelle molecole si staccano.

Da questo momento il diagramma di elasticità deve variare, giacchè lo stacco di  $\epsilon$  molecole ha per conseguenza di far ripartire la forza  $F$  su  $(n - \epsilon)$  serie; quindi in ciascuna un nuovo aumento di reazione, ed un susseguente nuovo allungamento.

Considerando in modo generale un corpo costituito da  $n$  serie di molecole aventi uguale forza di coesione, possiamo fare tre ipotesi:

- 1.° l'elasticità sia uguale in tutte;
- 2.° l'elasticità vari progressivamente per differenze minime da una serie all'altra;
- 3.° l'elasticità sia notevolmente diversa nelle varie serie.

Nel primo caso non deve esistere periodo di imperfetta elasticità; la rottura deve avvenire istantaneamente per l'applicazione della forza massima; e questo caso si verificherebbe nell'ardesia, secondo le osservazioni del Tresca <sup>(2)</sup>.

Nella seconda ipotesi l'aumento di carico che viene a farsi sentire su  $(n - 1)$  serie per lo stacco di una prima molecola, può essere sufficiente a produrre lo stacco

<sup>(1)</sup> Comp. rend., CXXIV, 1510.

<sup>(2)</sup> Compt. rend. LXXXVII.

in una seconda serie, e così successivamente nelle altre, finchè la forza di coesione nelle ultime serie diventerà minore di  $F$ , ed allora si avrà la rottura del corpo. Caratteristica di questa categoria è ancora la rottura del corpo al limite di elasticità, ma essa avviene molto tempo dopo l'applicazione della forza.

Il terzo caso può verificarsi in corpi poco regolari, come sono in genere i metalli, nei quali, avvenuto lo stacco in alcune serie si richiede un aumento di carico per avere rottura nel gruppo di elasticità immediatamente superiore; ed allora il limite di rottura del corpo può essere più o meno distante dal limite di elasticità.

A quali di queste categorie deve ascriversi la lana?

Sotto al limite di elasticità il Weber per la seta, il Wertheim per le ossa, e recentemente il Bouasse per le cinghie di cuoio, negarono l'esatta proporzionalità degli allungamenti ai pesi.

Noi non siamo in grado di confutare le loro affermazioni, ma mettiamo in evidenza le enormi difficoltà che si incontrano nelle esperienze con sostanze organiche, dove basta talora la vicinanza dell'operatore per far variare l'acqua igroscopica.

Ogni addizione di pesi deve poi farsi quando è cessato intieramente il movimento interno molecolare, e noi non conosciamo questo limite, continuando ancora lungo tempo dopo che il corpo pare immobile; e volendo per precauzione interporre un lungo lasso di tempo nell'applicazione dei pesi, incontriamo un'altra difficoltà nel mantenere costante l'umidità relativa dell'aria.

Onde, in via di approssimazione, io mi limitai ad aggiungere i pesi ad intervalli uguali di pochi minuti, ed a segnare gli allungamenti al fine di ogni periodo.

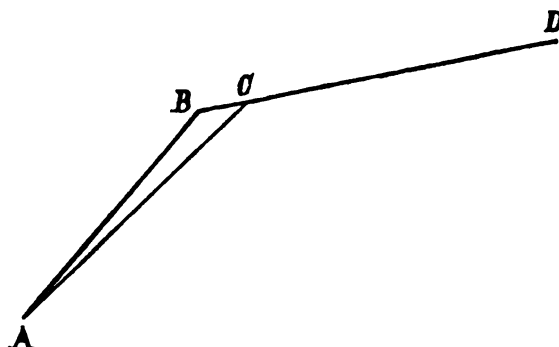
I diagrammi così ottenuti offrono un primo tratto che pare perfettamente rettilineo, un secondo tratto ancora rettilineo, ma fortemente inclinato verso l'asse delle lunghezze, e da ultimo un breve tratto che pare maggiormente piegato verso l'asse dei pesi.

Il primo punto d'inflessione, che corrisponde evidentemente al limite di elasticità, si trova più o meno distante dallo zero, secondo l'umidità della fibra. Dalla media di parecchie esperienze risulta che nella lana *madre* della maremma toscana, a temperatura  $25^{\circ}$ , ed igrometro 55, l'allungamento è di circa il 3 % al limite di elasticità, e di 26 % al limite di rottura. Alla stessa temperatura e fibra umettata con una penna (ma certamente non saturata) l'allungamento sale al 6 % al limite di elasticità e 50 % al limite di rottura.

La seconda parte del diagramma, che corrisponde probabilmente al periodo in cui cessa gradualmente la coesione delle molecole nella sostanza corticale, si inclina sempre più verso l'asse degli allungamenti col crescere della durata dell'esperienza; tantochè mi accadde di ottenere la rottura della fibra con una forza di poco superiore a quella corrispondente al limite di elasticità, ma dodici ore dopo l'applicazione della forza; quindi pare che la lana si accosti al secondo gruppo dei corpi sopraclassificati.

Se A B C rappresenta il diagramma di elasticità in un primo esperimento di trazione, ammettendo con Coulomb che il limite di elasticità B segni il principio in cui avviene lo stacco di qualche molecola, parrebbe che quando il corpo è ritornato alla posizione A, il diagramma di un secondo esperimento di trazione dovrebbe essere rappresentato dalla spezzata A C D, poichè le molecole che hanno perduto la coesione

nel primo esperimento non possono più reagire, quindi gli allungamenti devono essere maggiori; e siccome fino al punto C non avverrà più lo stacco di alcuna molecola, ma il diagramma risponde unicamente all'elasticità delle molecole centrali, l'allunga-



mento dovrebbe essere proporzionale ai pesi fino al punto C; ossia, dopo una prima esperienza in cui si sia passato il limite di elasticità, si deve trovare nel corpo un modulo di elasticità minore ed un limite di elasticità maggiore, supposto naturalmente di fare rientrare il corpo fino alla forma iniziale.

E questo appunto confermano le osservazioni di Thompson <sup>(1)</sup>, che cioè gli allungamenti con una prima serie di trazioni sono minori che con una seconda serie, e così di seguito.

E già prima del Thompson osservazione analoga aveva fatto Saussure, che un capello stiracchiato oltre il limite di elasticità, per quanto esso ritorni alla primitiva lunghezza, si allunga poi maggiormente sotto la tensione di un peso minimo <sup>(2)</sup>.

Sperimentando su un filato di lana bagnato, (titolo 2000, torte 192 a metro) ottenni un rientro quasi completo dopo il 1° esperimento condotto fino in prossimità del limite di rottura.

Un successivo esperimento di uguale durata mi diede degli allungamenti maggiori, ma non conformi alla previsione sopraenunciata, e ciò potrebbe attribuirsi alla circostanza di non avere lasciato esplicitare intieramente le reazioni e l'allungamento susseguente:

PESI	ALLUNGAMENTI SU 100	
	1° esperimento	2° esperimento
gr. 500	5	6,5
1000	11	15,5
1500	26,5	36
2000	42,5	47
2500	52,5	54
3000	59	60

Trovano ad ogni modo facile spiegazione in questa proprietà alcuni fenomeni notissimi al volgo, p. es. che i tessuti di lino e cotone incartati dopo l'essicazione, diventano morbidi stropicciandoli, che il sughero acquista elasticità comprimendolo, il cuoio stirandolo, ecc.

<sup>(1)</sup> The phisikal Review, New York, t. I, f. 5.

<sup>(2)</sup> H. B. De Saussure. *Essai sur l'hygrometrie*.

Quando un corpo per l'applicazione di una forza esterna  $F$  riceve un allungamento  $s$ , si concepisce che la superficie delle sue molecole deve cambiare curvatura, e debbono venire modificati i punti di contatto; se poi l'elasticità delle diverse serie di molecole varia, in modo da dar luogo ad un lungo lavoro di deformazioni, devono avvenire anche degli scorrimenti, e nell'uno come nell'altro caso si capisce che internamente deve compiersi un lavoro passivo, per cui la resistenza  $R$  sviluppata nel corpo non corrisponde esattamente alla forza applicata. Se noi immaginiamo il pelo di sezione costante  $\Omega$ , e chiamiamo  $\gamma$  un coefficiente d'attrito interno rappresentante la perdita di carico per unità di volume deformato, per un allungamento infinitesimale  $ds$  si avrà:

$$Fds = \gamma \Omega ds + Rds$$

Cessando la forza, la reazione variabile in funzione di  $s$  da  $R$  a zero, riporterebbe il corpo alla sua prima forma, se nel rientro non si incontrassero nuovamente le stesse resistenze passive che si sono trovate nell'allungamento, per cui il rientro sarà  $s' < s$ : il movimento molecolare continua finchè per un segmento infinitesimale  $ds$  si ha:

$$Rds > \gamma \Omega ds$$

e cessa quando le due quantità diventano uguali; cessa il rientro, ma non è annullata la reazione, come non è annullata la reazione di un saltaleone che rimanga immobile per una resistenza esterna.

La quantità  $(s-s')$  è proporzionale a  $\gamma$ ; essa è comunemente chiamata *deformazione permanente*, ma tale deve intendersi solamente finchè rimane costante il coefficiente d'attrito interno, mentre potrà diminuire dopo un tempo anche molto lungo quando scemi il valore di  $\gamma$ . Dobbiamo cioè ammettere che nel corpo deformato, in cui le molecole sono apparentemente in equilibrio, può esistere una *energia latente* capace di reagire e produrre un nuovo rientro, quando venga a diminuire il valore del coefficiente d'attrito interno.

Che in genere nei corpi elastici deformati esista una energia latente, basterebbero a farcene nascere il sospetto le esperienze di Wertheim e di Wiedemann.

Essi constatarono due fatti: in primo luogo che un corpo il quale abbia ricevuto una deformazione permanente da una forza diretta in un determinato senso, sotto l'impulso di una nuova forza, operante in senso inverso alla prima, riceve una deformazione temporaria maggiore che se la forza agisse nella direzione della prima forza <sup>(1)</sup>, il che accennerebbe ad un equilibrio instabile. In secondo luogo un riscaldamento conveniente nei metalli può fare scomparire una parte della deformazione permanente <sup>(2)</sup>.

Seguendo l'esempio del Wiedemann, sperimentai l'effetto del calore a 100° sulle fibre di lana deformata; i risultati non furono sempre concordi: quando l'elevazione di temperatura era rapida ottenni un certo rientro, mentre non ottenni movimento sensibile quando il riscaldamento era lento.

È facile avvertire come la differenza provenga dall'azione del calore sull'acqua igroscopica: nel primo caso il calore di 100° agisce sulla fibra che conserva ancora una

(<sup>1</sup>) Ann. der Phys. und Chem. 1879.

(<sup>2</sup>) Pogg. Ann. CVII, 439.

piccola percentuale di acqua di saturazione; nel secondo caso agisce quando le fibre sono quasi anidre.

Per cui si deve concludere che mantenendo costante l'umidità relativa, o meglio ancora l'acqua igroscopica, l'elevazione di temperatura fa abbassare il coefficiente d'attrito  $\gamma$  e provoca un rientro nelle fibre di lana deformata.

Ma una dimostrazione più splendida dell'esistenza di una energia latente nei corpi organici deformati, la troviamo quando si fa crescere fino al 100 l'umidità relativa, lasciando al corpo il tempo necessario per mettersi in equilibrio. Il rientro del corpo è allora notevolissimo, in modo da accostarsi assai alla sua primitiva forma e dimensione.

La lana, che naturalmente è ricciuta, aggrovigliata ed ondulata, per gli stiramenti che subisce in filatura, perde la sua forma sinuosa, e diviene quasi rettilinea, ossia conserva una deformazione permanente di flessione e di torsione; ma basta l'esposizione in aria satura perchè venga ripristinata la forma primitiva; le fibre che stavano accosto, perchè paralizzate, riprendono le naturali increspature, si respingono, ed il nastro rigontiato può acquistare un volume 15-20 volte maggiore.

È naturale che il massimo rientro per una fibra libera da resistenze esterne si deve avere riunendo l'effetto del calore a quello dell'umidità, mediante esposizione al vapore saturo a 100. — Si può quindi stabilire che: *Il coefficiente d'attrito interno diminuisce col crescere del calore e dell'umidità.*

Il Saussure aveva avvertito, senza darsene spiegazione, che i peli stiracchiati (cioè aventi una deformazione permanente) si accorciavano quando venivano esposti all'umido; e nella sua diligentissima memoria sull'igrometria, parla a lungo di capelli retrogradi, che davano delle indicazioni errate, perchè giunti ad un certo grado di umidità invece di fare avanzare la lancetta dell'igrometro, la facevano camminare a rovescio <sup>(1)</sup>.

Il rientro ossia la sparizione di una deformazione permanente dipende da tre coefficienti diversi:

- 1° il valore del coefficiente d'attrito interno;
- 2° la quantità di energia latente;
- 3° le resistenze esterne.

Facciamo per ora astrazione dalle resistenze esterne e dimostriamo che si possono avere *in due deformazioni uguali differenti energie latenti*, per modo che, esposti in uno stesso ambiente, possono avere rientri diversi.

Abbiamo indicato che tanto il calore quanto l'umidità fanno abbassare il modulo di elasticità. Immaginiamo di prendere due corpi identici, e di dare ad essi lo stesso allungamento, ma in ambienti diversi, ai quali corrispondano i moduli  $m$  ed  $m'$ . Se  $m > m'$ , si dovrà applicare al 1° corpo una forza  $f > f'$ , provocando una reazione  $r > r'$ . Tenendo ferme le estremità del 2° corpo trasportiamolo nell'ambiente del 1°, e dopo qualche tempo sopprimiamo le due forze: le reazioni ci faranno rientrare il 1° corpo

<sup>(1)</sup> Il Pictet (Bib. universelle I, XXVII, 22) accenna, senza spiegare, un altro caso occorsogli in cui l'igrometro era retrogrado. Questo succede ogniqualvolta si passa rapidamente in un ambiente avente umidità assoluta maggiore e relativa minore del primo o viceversa. Tale fenomeno di breve durata è dovuto allora ad irradiazione di calore dalla massa metallica che modifica in prossimità del pelo l'umidità relativa dell'aria.

più del 2°, cioè rimarrà nel 2° corpo una deformazione permanente maggiore. Se invece trasportiamo il 1° corpo nell'ambiente del 2°, tenendo le estremità fisse, per quanto non avvengano modificazioni visibili, la reazione diminuisce da  $r$  ad  $r'$ , per cui sopprimendo le forze, i rientri saranno uguali nei due corpi.

Finalmente supponiamo di stirare due corpi identici  $a$  e  $b$  nel 1° ambiente con la stessa forza  $f$ ; fissiamo le estremità e trasportiamo  $a$  per breve tempo nel 2° ambiente, per riportarlo poi nel 1°; liberiamo le estremità, il rientro sarà diverso nei due corpi, cioè in  $a$  rimane una deformazione permanente maggiore che in  $b$ ; e la diversità sarà tanto più grande quanto maggiore è la differenza dei moduli che corrispondono ai due ambienti.

In tal modo si può dare alla lana una deformazione permanente perfino del 30 %.

La diminuzione di energia latente che si produce nei corpi deformati per passaggio temporaneo in un ambiente più umido e più caldo, durante il quale siano mantenuti immobili, può essere dimostrato sia misurando direttamente le deformazioni permanenti, quanto ancora col procedimento di Wertheim misurando la forza necessaria a riportare il corpo deformato alla sua forma primitiva.

Prendiamo perciò un filo di lana che avvolgiamo ad elica sopra tre sottilissime asticelle metalliche; fissiamo la estremità ed esponiamo il 1° campione all'aria secca a 100°, il 2° all'aria satura a bassa temperatura, il 3° al vapore saturo a 100°. Portiamo poi i tre campioni nell'ambiente ordinario di una camera a 10°, e dopo qualche tempo liberiamo le estremità e togliamo le asticelle; tutti tre i campioni conservano la forma elicoidale, ma più o meno allungata: dunque la deformazione permanente è diversa nei tre campioni.

Applichiamo ad una estremità dei pesi crescenti, ad ogni 1' finchè il filo si distenda intieramente, e registriamo gli allungamenti. Quando il filo viene scaricato, riprende la forma elicoidale, e continua ad accorciarsi per qualche tempo accostandosi alle dimensioni di prima.

LUNGHEZZA DELLE ELICHE a temperatura 10° — igrometro 50 %			
Grammi	N. I	N. II	N. III
1	0 <sup>m</sup> ,545	0 <sup>m</sup> ,485	0 <sup>m</sup> ,342
2	757	655	454
3	863	757	560
4	945	836	636
5	975	887	712
6	990	921	787
7	1,000	948	—
8		972	—
9		987	863
10		995	—
11		1,000	—
12			924
15			960
18			978
21			990
24			1,000

Da questi risultati si può dedurre che le energie latenti si trovano nei tre campioni in progressione inversa delle deformazioni permanenti, e queste risultano tanto



maggiori e più difficili a scomparire, quanto più basso è il modulo di elasticità per cui è passato momentaneamente il corpo in posizione forzata (1).

Abbiamo detto che in un corpo libero deformato, la deformazione va scomparendo finchè:  $Rds > \gamma \Omega ds$ , ma la cosa varia se vi sono resistenze esterne. Chiamando  $\chi$  un coefficiente d'attrito esterno,  $p$  pressione sull'unità di lunghezza, perchè scompa-  
risca la deformazione si dovrà verificare:  $Rds > \gamma \Omega ds + \chi p ds$ .

Ora il coefficiente  $\chi$  cresce coll'umidità e col calore, cioè inversamente a  $\gamma$ : quindi in presenza di resistenze esterne non sarà sempre vero che la deformazione permanente scompaia tanto più facilmente, quanto più si eleva la temperatura e l'umidità.

Riportiamo le esperienze eseguite su nastro di lana merinos senza torsione, precedentemente rigonfiato con esposizione in aria satura, e sottoposto alla pressione di 1 kg. in un cilindro di vetro del diametro di 10 cm.

VOLUME DI 10 GR. LANA SOTTO 1000 GR.			
Termometro	Igrometro	Compressa 15' cm. c.	Sviluppo dopo 15' cm. c.
9,5	40	430	1050
8,0	50	400	950
8,5	67	380	900
9,0	77	350	850
8,0	90	320	725
8,0	95	270	470
8,0	100	150	400
0,0	70	450	1000
4	67	430	950
8,5	67	380	900
11,5	70	370	875
28	66	350	850
100	5 (?)	200	300
100	100	100	150

Nella compressione si ottennero volumi tanto piccoli quanto più alta era l'umidità dell'aria e la temperatura; ma le deformazioni permanenti rimasero maggiori nelle esperienze in cui il modulo di elasticità era minore; e ciò è naturale, perchè di fronte ad un attrito interno minore abbiamo un attrito esterno maggiore, ed a parità di deformazione minor reazione.

Il tiratoio (rame) distende il tessuto allo stato umido, e lo tiene disteso finchè una corrente d'aria a 50°-60° l'abbia completamente asciugato. In questo passaggio scompaiono le precedenti deformazioni di flessione, e rimane poi nel tessuto una dilatazione trasversale, ossia una deformazione in lunghezza, specialmente nei fili e nelle fibre di trama.

(1) Nella curvatura del legno per mobili, torcitura del crine per materassi, impressione di pelli e stoffe, conviene agire alla massima umidità e temperatura possibile, ed esporre poi il corpo in posizione obbligata all'azione del vapore a pressione di qualche atmosfera.

Nella calandratura dei panni si ricorre al calore e non all'umidità, perchè l'azione sarebbe troppo energica, ed il tessuto acquisterebbe un incartamento che difficilmente scomparirebbe in seguito coll'operazione del rientramento.

La pressa o calandra che segue al tiratoio agisce ad elevata temperatura esercitando sul tessuto asciutto una pressione enorme.

La superficie del tessuto esaminata con una lente, presenta un aspetto irregolarissimo, per cui la piastra metallica appoggia dapprima su un numero relativamente piccolo di fibre, ma a misura che cresce la pressione, i punti di contatto vanno aumentando, finchè alla fine il tessuto rimane molto schiacciato, ed un numero infinito di piccoli segmenti di fibre, rappresentanti come un finissimo mosaico, si trovano disposti nello stesso piano; da questa regolarità il tessuto acquista un'apparenza di lucentezza.

Per il passaggio alla calandra, le fibre acquistano una deformazione permanente di flessione, ed il tessuto rimane duro ed incartato non solamente per fenomeno di isteresi, ma perchè troppo compresso.

Quando cadono accidentalmente gocce d'acqua su questi tessuti, in quei punti scompaiono parzialmente le deformazioni permanenti, a misura che si fa sentire l'effetto dell'umidità, quindi prima nelle fibre esterne e nelle più sensibili <sup>(1)</sup>, successivamente dopo nelle meno sensibili e nelle interne; in conseguenza la superficie ritorna irregolare, e presenta sul fondo lucido l'apparenza di una macchia.

Se poi si tuffa nell'acqua tutto il tessuto, esso si restringe perdendo la deformazione acquisita al tiratoio, ma perde intieramente il lucido dato dalla pressa.

Quindi il rientramento industriale dei panni (*décatissage*), oltre al conferire la morbidezza dipendente da isteresi deve cercar di dare al tessuto quei rientri che potrebbero poi avvenire casualmente sull'abito confezionato, conservando il lucido; e procurare ancora una maggiore morbidezza aumentando lo spessore del tessuto, ossia attenuando le deformazioni imposte dalla pressa.

Per conservare il lucido è necessario che le deformazioni scompaiano contemporaneamente in tutte le parti della stoffa, poichè allora non avviene scorrimento di filo su filo, nè di fibra su fibra, e non succedono perturbazioni in quel minuto mosaico di cui abbiamo parlato.

Perciò è necessario creare una resistenza esterna che si opponga al rientro finchè tutte le fibre siano saturate di umidità; cioè *mantenere il tessuto sotto pressione durante l'idratazione*.

L'operazione industriale deve darci tutto il rientro che potrebbe avvenire casualmente, ma non è necessario oltrepassare quel limite; perciò basta la saturazione della lana a bassa temperatura, e non occorre cercare contemporaneamente l'effetto di un calore elevato. Anzi il calore potrebbe in certi casi nuocere all'effetto.

Prescindendo anche dalla circostanza che il fenomeno d'isteresi riesce meno efficace, se noi trattiamo il tessuto sotto pressione con vapore a 100 o più gradi, la reazione latente diminuisce nel tessuto, perchè il modulo di elasticità discende oltre il limite raggiunto nel tiratoio e nella pressa. Quindi se, come generalmente succede, si svolge il tessuto nell'ambiente ordinario, rimane nel corpo una deformazione perma-

(<sup>1</sup>) Per convincersi che la rapidità di assorbimento varia molto da fibra a fibra, basta trasportare rapidamente un igrometro a fascio di capelli da un ambiente secco ad altro umido: alcuni capelli si allungano subito, mentre altri rimangono inerti per qualche tempo; il fascio si scompiglia, e si richiede talora una mezz'ora prima che tutti abbiano raggiunto la stessa lunghezza.

nente maggiore tanto di lunghezza che di flessione. La prima non sarebbe forse nociva, ma la seconda si traduce in una maggiore compattezza e durezza del tessuto.

E se anche si riuscisse a fare svolgere il tessuto in presenza del vapore a 100°, è probabile che qualche resistenza esterna, che necessariamente devono incontrare le fibre nel sollevarsi, renderebbe sempre minore la scomparsa delle deformazioni di flessione.

### III.

La teoria emessa sul *Rientramento dei panni* spiega perchè gli attuali sistemi usati nelle fabbriche, che generalmente ricorrono all'azione del vapore, lascino la stoffa sempre un po' dura, specialmente se la pressione del vapore sale oltre una atmosfera; che il lucido scema troppo nelle macchine continue; e si perde affatto in quelle intermittenti, quando il tessuto, non riscaldato, produce copiosa condensazione.

L'operazione ideale sarebbe di far passare attraverso alla pezza rotolata su un subbio bucherellato l'aria della sala raffreddata in modo da renderla satura.

Ma siccome praticamente lo spostamento d'aria necessaria renderebbe lunga l'operazione, è forse preferibile obbligare una piccola quantità d'aria a farsi il veicolo tra un serbatoio d'acqua evaporante ed il tessuto condensante.

È noto che i tessuti, oltre l'acqua igroscopica ne possono trattenere una quantità che Leo Vignon vorrebbe stabilire costante per ciascuna natura di tessile, 5,59 per la lana, 5,74 per la seta, 4,97 pel cotone (<sup>1</sup>), cioè oltre 10 volte il peso occorrente alla saturazione igroscopica.

Perciò se ad un tessuto di lana asciutto noi sovrapponiamo un tessuto di cotone, il quale contenga una conveniente proporzione d'acqua di imbibizione, e li lasciamo per alcuni giorni rotolati assieme su un subbio con forte tensione della stoffa di cotone, otterremo in modo più semplice ed economico un rientramento migliore di quello ottenuto con vapore.

(<sup>1</sup>) Compt rend. CXXVII, 73.

---

---

**Ricerche sulle Cucurbitaceae  
e il significato del percorso intercellulare (endotropico)  
del tubetto pollinico.**

**Memoria<sup>(1)</sup> del dott. BIAGIO LONGO**

(con sei tavole)

---

**INTRODUZIONE**

In questo mio lavoro mi propongo di esporre alcuni fatti degni di nota, che son venuti in luce in seguito a delle ricerche da me intraprese sul processo di fecondazione in alcune Angiosperme ed alle quali mi ero dedicato con la fiducia che uno studio accurato di un fenomeno ancora così poco chiarito non avrebbe certamente mancato di condurre a qualche risultato interessante.

Le *Cucurbitaceae* mi diedero, in fatti, occasione di stabilire alcuni fatti interessanti specialmente per quanto riguarda il percorso del tubetto pollinico e che, insieme con altri fatti analoghi messi in luce da altri autori in altre piante, son venuti a modificare profondamente le idee che si erano finora avute riguardo al significato del percorso intercellulare del tubetto pollinico.

Ciò mi condusse, com'è naturale, a considerare più da vicino la questione del percorso intercellulare del tubetto pollinico per indagarne il significato e, possibilmente, anche le cause che lo determinerebbero. Perciò, dopo aver esposto i risultati delle mie ricerche sulle *Cucurbitaceae*, riassumerò quanto era finora noto intorno al percorso del tubetto pollinico, discutendo il significato del percorso intercellulare ed emettendo poi quella ipotesi che, dallo stato attuale delle ricerche e dalle osservazioni da me fatte in proposito, mi è sembrata la più attendibile.

Colgo qui poi la occasione per ringraziare pubblicamente il chiar.<sup>mo</sup> prof. R. Pirotta per l'interessamento addimostrato in queste mie ricerche, come pure il chiar.<sup>mo</sup> prof. P. Baccarini alla cui gentilezza debbo la riproduzione fotografica delle figure in cera rappresentanti il percorso del tubetto pollinico nella Zucca fatte eseguire dall'Amici e che si conservano nel Museo di Storia Naturale di Firenze.

---

(<sup>1</sup>) A questo lavoro fu assegnato il premio *Carpi*, per la Botanica, del 1901-1902; per la Relazione, veggansi i « Rendiconti delle Adunanze solenni », vol. II, 1903, pag. 98.

## PARTE PRIMA

Durante la differenziazione dell'ovario nel genere *Cucurbita* si formano nell'interno di esso tre sporgenze longitudinali (fig. 1) che il Payer considera come placenti<sup>(1)</sup>. Questi tre cordoni placentari<sup>(2)</sup>, dopo essere venuti, crescendo, in contatto (fig. 2), si saldano per le loro cellule epidermiche (fig. 6, c. e.), le quali quindi vengono a costituire tre doppie serie di cellule disposte secondo tre raggi della sezione dell'ovario. In ciascuna di queste doppie serie di cellule gli elementi si allungano nel senso radiale e si segmentano tangenzialmente (fig. 7), di modo che da due strati di cellule se ne vengono a formare quattro. Queste nuove cellule, alla loro volta, continuano a dividersi e suddividersi però in tutte le direzioni (fig. 8), cosicchè alla fine si arriva alla formazione di uno speciale tessuto a cellule piccole, sub-isodiametriche, che si distingue nettamente dagli altri tessuti circostanti della polpa (parete) ovarica per essere costituito da elementi a lume più piccolo e più ricchi di contenuto. Di questo speciale tessuto risultano quindi formate tre lamine, che percorrono longitudinalmente l'ovario e che sono in diretta continuazione col tessuto conduttore dello stilo. In una sezione trasversale dell'ovario esse si presentano sotto forma di tre linee chiare, nettamente visibili ad occhio nudo e disposte secondo tre raggi della sezione medesima.

Durante questo tempo i bordi liberi, o laterali che dir si voglia, dei cordoni placentari (fig. 2), vale a dire quelle parti del loro margine che non vengono in contatto fra di loro, s'incurvano e si ripiegano dando origine agli ovuli (figg. 3-5). Nei punti in cui questi bordi vengono in contatto con l'epidermide interna della parete dell'ovario essi vi si saldano: le cellule epidermiche del cordone placentare, dopo essersi allungate radialmente, si segmentano dapprima tangenzialmente, poi in tutte le direzioni, mentre le cellule epidermiche della parete ovarica rimangono tutte o quasi tutte indivise. In seguito a questa segmentazione si arriva alla formazione di un tessuto perfettamente analogo a quello delle tre lamine centrali, delle quali ho su parlato e con le quali è in diretta continuazione.

Si ha quindi, in definitiva, nell'ovario la formazione di uno speciale tessuto, che si origina dall'epidermide dei cordoni placentari e che si continua ininterrotto dallo stilo, per le tre lamine centrali, fin nell'ovulo.

Questo tessuto segna la via che, come vedremo, deve percorrere il tubetto pollinico per giungere all'ovulo, e rappresenta quindi il tessuto conduttore dell'ovario.

Tutti gli autori, che si sono occupati delle *Cucurbitaceae*, descrivono l'ovario delle *Cucurbita* come uniloculare o triloculare.

Il Payer è in dubbio se l'ovario delle *Cucurbita* sia uni- o tri-loculare: egli dice in fatti che « ... en s'accroissant ils (i tre cordoni placentari cioè) s'avancent

(<sup>1</sup>) Payer J.-B., *Traité d'organogénie de la fleur*. Paris, 1857, pag. 442.

(<sup>2</sup>) Non di rado ho trovato, in vece di tre, quattro cordoni placentari, ed in un caso anche due soli.

*vers l'intérieur et se rencontrent entre eux de façon à partager la cavité en trois compartiments ou loges. Il faut cependant noter qu'ils ne se soudent pas, et que par conséquent l'ovaire n'est pas absolument trilobulaire »* <sup>(1)</sup>.

Il Baillon <sup>(2)</sup> in vece descrive l'ovario del genere *Cucurbita* senz'altro come uniloculare.

Endlicher <sup>(3)</sup>, Bentham e Hooker <sup>(4)</sup>, Van Tieghem <sup>(5)</sup>, Cogniaux <sup>(6)</sup>, Müller e Pax <sup>(7)</sup> lo danno poi tutti come trilobulare.

A me risulta in vece che l'ovario nel genere *Cucurbita* non è nè uni- nè trilobulare. Gli ovuli, che si originano, come ho già detto, dai bordi laterali dei cordoni placentari, sono orizzontali e disposti in più serie verticali. Queste serie però non sono racchiuse in un'unica o in tre cavità (logge) come vorrebbero gli autori su citati; nè si verifica che ognuna delle serie verticali di ovuli sia racchiusa in una corrispondente loggia come potrebbe sorgere il dubbio, a tutta prima, osservando una sezione trasversale dell'ovario di una *Cucurbita*. In fatti le sezioni trasversali in serie dell'ovario, come pure le sezioni longitudinali di esso, mostrano che, fra un ovulo e il successivo della stessa serie verticale, come pure fra le diverse serie verticali, s'interpongono i tessuti della polpa ovarica, di modo che ciascun ovulo risulta racchiuso in una corrispondente cavità (loggetta) (figg. 5 e 9, c. o.) che esso occupa quasi completamente e nella quale non è neppure del tutto libero, essendo in parte saldato, come vedremo, con le pareti di essa. In definitiva quindi, in seguito alla saldatura dei cordoni placentari fra loro e dei loro bordi laterali con l'epidermide interna della parete dell'ovario, non si presenta nell'ovario altra cavità se non queste numerose, piccole loggette non comunicanti fra di loro e corrispondenti ognuna ad un ovulo.

Questa speciale struttura dell'ovario, che ho riscontrata in tutte le *Cucurbita* da me osservate, non la ho invece trovata in nessun altro dei generi di *Cucurbitaceae* da me studiati; quindi mi pare che si possa considerare come un buon carattere differenziale del genere *Cucurbita* medesimo dagli altri generi di *Cucurbitaceae* nei quali si può realmente parlare di ovario uni-trilobulare.

L'ovulo è, in tutte le *Cucurbita*, anatropo e fornito di due tegumenti; esso inoltre occupa, come abbiamo veduto, completamente o quasi la piccola cavità che lo racchiude.

Per maggior chiarezza descriverò anzitutto l'ovulo della *Cucurbita Pepo* Lin.

(<sup>1</sup>) Payer J.-B., l. c.

(<sup>2</sup>) Baillon H., *Histoire des Plantes*, T. VIII (1886), pag. 394.

(<sup>3</sup>) Endlicher S., *Genera plantarum* (1836), pag. 938.

(<sup>4</sup>) Bentham G. et Hooker J. D., *Genera plantarum* (1862-1867), pag. 816.

(<sup>5</sup>) Van Tieghem Ph., *Recherches sur la structure du pistil et sur l'anatomie comparée de la fleur*. Mém. d. sav. étr. T. XXI (1867-1872), pag. 162; Id., *Traité de Botanique*, 2<sup>e</sup> éd. Paris (1891), pag. 1742; Id., *Éléments de Botanique*, vol. II (1898), pag. 518.

(<sup>6</sup>) Cogniaux A., *Cucurbitacées* in De Candolle, *Monographiae Phanerogamarum*, vol. III, (1881), pag. 341.

(<sup>7</sup>) Müller E. G. O. und Pax F., *Cucurbitaceae* in Engler A. und Prantl K., *Die natürl. Pflanzenfam.* Th. IV. Abt. 5 (1894), pag. 1.

e farò poi rilevare le differenze che, rispetto a questo, presentano gli ovuli delle altre *Cucurbita* da me osservate.

L'ovulo della *Cucurbita Pepo* Lin. (fig. 9) ha il tegumento esterno (t. e.) considerevolmente più sviluppato dell'interno (t. i.), e, per parte dell'istesso tegumento esterno (t. e'), si presenta saldato con la parete della loggetta che lo contiene (c. o.), oltre che pel funicolo (f.), per mezzo del quale soltanto, in generale, vi si presenta saldato nelle altre specie di *Cucurbita*. La nucella (n.) presenta una forma, che è del resto caratteristica anche per tutte le altre *Cucurbitaceae*, almeno per quelle da me studiate, e che può paragonarsi a quella di un fiasco, essendo nettamente distinguibile in una parte ampia ed in un prolungamento a mo' di collo. Il tegumento interno risulta costituito in generale da due soli strati di cellule, che aumentano un po' di numero solo verso la base del collo della nucella. Questo tegumento non copre mai completamente la nucella: ordinariamente si arresta alquanto al di sotto dell'apice del collo, talora però arriva anche fino all'apice medesimo. La sommità della nucella è però ricoperta dal tegumento esterno e precisamente da quella parte del tegumento esterno (t. e') che è unita al funicolo, e fin nella quale si prolunga, come vedremo, il tessuto conduttore (t. c.). L'ovulo manca quasi sempre di micropilo per il fatto che i margini del tegumento esterno vengono in contatto non solo, ma si saldano non lasciando pervia alcuna via. Nei rari casi in cui ebbi occasione di trovare un vero canale micropilare, questo si presentava disposto di lato ed obliquamente alla sommità della nucella.

Le cellule del collo della nucella si presentano molto ricche di granuli di amido-destrina, reagendo essi con la soluzione di jodio in joduro potassico in un bruno- o viola-rossastro, più o meno intenso, che spicca chiaramente sull'azzurro caratteristico che assume l'amido dei tessuti circostanti. Il collo della nucella comincia a diventare ricco di questo amido-destrina abbastanza presto, anche fin da quando si differenzia la cellula del sacco embrionale.

Il sacco embrionale (s. e.), situato immediatamente al disotto del collo della nucella, è, relativamente a questa, assai piccolo, ed anch'esso, come in generale in tutte le altre *Cucurbitaceae*, fornito di amido.

La struttura ora descritta per l'ovulo della *Cucurbita Pepo* Lin. non coincide in tutto con quella dell'ovulo delle altre specie di *Cucurbita* da me studiate.

Caratteristica in tutte è la forma a fiasco della nucella, forma che, del resto, si trova, come ho già detto, anche negli altri generi di *Cucurbitaceae*, salvo che il collo è, a seconda dei casi, più o meno lungo. La quantità di amido-destrina nel collo della nucella varia a seconda delle specie ed anche delle varietà o forme di *Cucurbita*: talora è abbondante, talora è scarsa, tal'altra in vece di amido-destrina si presenta dell'amido normale. Dove si mostrano sopra tutto le differenze fra la struttura dell'ovulo della *Cucurbita Pepo* Lin. e quella dell'ovulo delle altre *Cucurbita* è nei rapporti dei due tegumenti fra loro e con il collo della nucella.

Nella *Cucurbita maxima* Duch. (fig. 11) il tegumento interno arriva fin all'altezza dell'apice della nucella; il tegumento esterno, che ricopre l'apice della nucella, lascia pervio un breve canale micropilare al disopra dell'apice stesso.

In una varietà orticola di *Cucurbita maxima* Duch. trovai che, anche in uno stesso ovario, la disposizione dei tegumenti non era sempre costante: talora ricordava quella della *C. Pepo* Lin.; talora quella della *C. maxima* Duch. tipica; ordinariamente però, a differenza di quel che si verifica nella *C. Pepo* Lin., l'apice della nucella non era ricoperto da quella parte del tegumento esterno che è unita al funicolo, ma dall'altra; il tegumento esterno lasciava inoltre pervio un canale micropilare (fig. 12).

Nella *Cucurbita Melopepo* Lin. (*Pileocalyx elegans* Gasp., volgarmente: *Zucca a berretta*) (fig. 13), l'apice della nucella non è ricoperto nè dall'uno nè dall'altro dei due tegumenti e si appoggia alla epidermide interna della parete dell'ovario, cioè alla parete della loggetta. Il tegumento interno arriva fin all'altezza del tegumento esterno e dell'apice della nucella.

Nella *Cucurbita ficifolia* Bouch. (fig. 14) il tegumento interno, in corrispondenza dell'apice della nucella, è notevolmente più sviluppato che non nelle altre *Cucurbita*. L'apice della nucella è ricoperto (salvo qualche caso in cui arriva a toccare con la sua sommità l'epidermide interna della parete ovarica) dal tegumento interno, il quale lascia libero un breve canale micropilare; la sommità del tegumento esterno arriva da un lato fino all'epidermide interna della parete dell'ovario, si arresta dal lato del funicolo al di dietro del tegumento interno, che è da quel lato alquanto più sviluppato che dall'altro.

Nella *Cucurbita foetidissima* H. B. et K. (fig. 15) il tegumento interno arriva quasi all'altezza dell'apice del collo della nucella, il tegumento esterno, che copre l'apice medesimo, lascia al di sopra di esso un breve canale micropilare.

A questi diversi rapporti dei due tegumenti fra loro e col collo della nucella corrisponde anche, nelle varie specie di *Cucurbita*, una diversa disposizione del tessuto conduttore nell'ovulo, come esporrò brevemente.

Nella *Cucurbita Pepo* Lin. il tessuto conduttore (figg. 9-10, t. c.), che si trova localizzato, come nelle altre specie di *Cucurbita*, nella parte periferica del funicolo, da questo si continua senza interruzione nel tegumento esterno fin a raggiungere l'apice della nucella.

Nella *Cucurbita maxima* Duch. (fig. 11), nella *C. Melopepo* Lin. (fig. 13) e nella *C. foetidissima* H. B. et K. (fig. 15) il tessuto conduttore (t. c.) si arresta in vece nel funicolo senza prolungarsi nel tegumento esterno.

La varietà su ricordata di *Cucurbita maxima* Duch. si comporta, anche per quanto riguarda il tessuto conduttore, a seconda della struttura dell'ovulo, che può essere, come ho detto, variabile: talora come la *C. Pepo* Lin.; talora come la *C. maxima* Duch.; ordinariamente però il tessuto conduttore (fig. 12, t. c.) si prolunga nel tegumento esterno, restringendosi, e termina in corrispondenza alla parte mediana del canale micropilare, senza quindi raggiungere l'apice della nucella.

Nella *Cucurbita ficifolia* Bouch. (fig. 14) il tessuto conduttore (t. c.) non si prolunga nel tegumento esterno, ma, per la speciale struttura dell'ovulo, arriva fino a toccare il tegumento interno.

Ho insistito su queste diverse disposizioni che presenta il tessuto conduttore nelle varie *Cucurbita*, giacchè vedremo in seguito quanta importanza sia legata a



queste diverse disposizioni per quanto riguarda la via che il tubetto pollinico segue per raggiungere la nucella.

Riguardo alla differenziazione dei costituenti del sacco embrionale io non l'ho seguita che nella *Cucurbita Pepo* Lin., e di essa dirò ora brevemente.

La differenziazione dei costituenti del sacco embrionale nella *Cucurbita Pepo* Lin. avviene nel modo solito. Nella cellula del sacco, mentre essa si va ingrandendo, ben presto il nucleo si divide ed i due nuovi nuclei si portano l'uno al polo superiore e l'altro all'inferiore (rispetto all'asse longitudinale della nucella) separati da un vacuolo. Poi da questi nuclei, nel modo solito, per due divisioni successive si ottengono le due tetradi, una al polo superiore e l'altra all'inferiore. In seguito, mentre si va differenziando l'apparato femminile, dalla tetrade superiore si stacca un nucleo (nucleo polare superiore) e dalla tetrade inferiore un altro nucleo (nucleo polare inferiore), i quali si avvicinano nel centro del sacco embrionale ove, con tutta probabilità, si fondono prima che il tubetto pollinico arrivi al sacco embrionale. Ho detto con tutta probabilità giacchè a cominciare da questo momento, fin dopo l'atto della fecondazione, a causa della straordinaria cromaticità (elettività, cioè, per le sostanze coloranti del nucleo: safranina, ematossilina ecc.) del contenuto del sacco embrionale, ed oltre a ciò a causa della quantità considerevole di amido in esso contenuto, riesce impossibile distinguere nettamente il contorno od i contorni dei nuclei, ma solamente si possono scorgere i due nucleoli ravvicinati. L'apparecchio femminile è costituito, al solito, dalla oosfera e dalle due sinergidi, le quali si distinguono perchè, mentre l'oosfera presenta il nucleo al disotto del vacuolo, le sinergidi lo presentano al disopra, anzi in esse il nucleo è strettamente addossato al vacuolo tanto che appare spesso sotto forma di semiluna. Inoltre l'oosfera si prolunga più in basso nell'interno del sacco embrionale fino in contatto col nucleo secondario (o i due nuclei polari ravvicinati) ed è situata di lato ed alquanto inferiormente alle due sinergidi che si trovano all'apice del sacco.

Nella parte superiore delle sinergidi si presentano molto manifestamente delle figure caratteristiche, paragonabili a dei piccoli ciuffi di filamenti, che si colorano, analogamente alle pareti di cellulosi, intensamente con la ematossilina Delafield e che spiccano nettamente sul contenuto finamente granuloso delle sinergidi stesse (fig. 17). Trattando le sezioni con acqua di Javelle, mentre scompare il contenuto protoplasmatico, questi ciuffi persistono, come tutte le pareti, ed appaiono, dopo il trattamento, costituiti da un intreccio più o meno fitto di filamenti.

Queste figure mi sembrano essere del tutto analoghe all'apparato filamentoso (*Fadenapparat*), osservato la prima volta dallo Schacht (1) in altre piante.

Riguardo al loro significato io non so pronunziarmi; tuttavia credo bene far rilevare che, man mano che questi apparati filamentosi delle sinergidi vanno diventando sempre più manifesti, i nuclei delle stesse sinergidi si rendono sempre meno visibili.

(1) Schacht H., *Neue Untersuchungen über die Befruchtung von Gladiolus segetum*. Bot. Zeit. T. 16 (1858), pag. 21.

Le antipodi sono effimere: già al tempo del ravvicinamento dei due nuclei polari e della costituzione dell'apparato femminile esse non sono più manifeste.

Germinato il granello di polline sullo stigma, il tubetto pollinico s'interna nello stilo aprendosi una via fra cellula e cellula del lasso tessuto conduttore che riempie lo stilo medesimo, e, continuando poi più o meno tortuosamente il suo percorso, sempre fra cellula e cellula nel tessuto conduttore dell'ovario, che è in continuazione con quello dello stilo e di cui abbiamo già trattato, giunge all'ovulo. Percorre poi il funicolo dell'ovulo ed il tegumento esterno, nei quali, come abbiamo veduto, si prolunga il tessuto conduttore, e arriva così a contatto della nucella. Penetra in essa per l'apice od un po' al disotto di esso, percorre il collo della nucella e, verso la base di questo ultimo, si dilata producendo una specie di bolla che supera notevolmente in grandezza il sacco embrionale e che deforma quindi la base del collo della nucella medesima. Quindi il tubetto pollinico, riprendendo le sue dimensioni ordinarie, per la via diretta giunge al sacco embrionale (fig. 10, t. p.). Dalla bolla partono ordinariamente dei rami a fondo cieco, che possono anche dividersi e suddividersi e che attraversano la base del collo della nucella ed anche il tegumento interno, scorrendo poi più o meno fra i due tegumenti e spesso anche penetrando alquanto nel tegumento esterno.

Il tubetto pollinico procede nel suo cammino sempre attraverso il tessuto conduttore fin dove questo si arresta, come abbiamo detto, a contatto della nucella; il suo percorso è quindi completamente intercellulare, giacchè, anche nei rari casi in cui esiste il canale micropilare, il tubetto pollinico non lo percorre per arrivare alla nucella, ma segue sempre la via su descritta.

Questo è il percorso del tubetto pollinico che ho trovato costante in tutte le varietà orticole di *Cucurbita Pepo* Lin. da me osservate (*Zucchini* di Roma; *Cucurbita verrucosa* Lin.; *C. elongata* Schrad.; *C. tuberculosa* Schrad.; *C. pyriformis* Hort., ecc.).

Per quanto riguarda ora il percorso che il tubetto pollinico segue nelle altre specie di *Cucurbita* possiamo ripetere quel che abbiamo detto per la *C. Pepo* Lin. per quanto si riferisce al percorso del tubetto pollinico nello stilo e nell'ovario fino all'ovulo. Nell'ovulo, invece, ordinariamente il cammino seguito dal tubetto pollinico devia più o meno notevolmente da quello descritto per la *C. Pepo* Lin.

Nella *Cucurbita maxima* Duch. il tubetto pollinico percorre, come nella *C. Pepo* Lin., il tessuto conduttore dell'ovario e quello del funicolo fin dove esso si arresta, come ho già detto, a contatto del tegumento esterno dell'ovulo; scorre allora fra il tegumento esterno e l'epidermide interna della parete ovarica e giunge così al micropilo che è, come ho pur detto, formato dai margini del tegumento esterno; scorre quindi nel canale micropilare, raggiunge la sommità della nucella e, comportandosi in seguito come nella *C. Pepo* Lin., giunge al sacco embrionale (fig. 11).

Nella varietà di *Cucurbita maxima* Duch., di cui abbiamo parlato a pag. 527 e nella quale, come abbiamo veduto, può variare, anche in uno stesso ovario, la struttura dell'ovulo, il tubetto pollinico si comporta pure diversamente a seconda che l'ovulo presenta una struttura piuttosto che un'altra. Quando la struttura dell'ovulo

ricorda quella della *C. Pepo* Lin. anche il percorso del tubetto pollinico è, analogamente a quello della *C. Pepo* Lin., completamente intercellulare; quando la struttura dell'ovulo è analoga a quella della *C. maxima* Duch. tipica, il tubetto pollinico segue un cammino analogo a quello seguito dal tubetto pollinico nella *C. maxima* Duch. stessa; finalmente, ed è questo il caso ordinario, quando l'ovulo presenta quell'ultima struttura che ho più avanti descritta, il tubetto pollinico, dopo aver percorso il tessuto conduttore, che, come abbiamo veduto, termina nella porzione mediana del canale micropilare, percorre l'ultimo tratto di tale canale micropilare e raggiunge così l'apice della nucella (fig. 12).

Nella *Cucurbita Melopepo* Lin. il tubetto pollinico, percorrendo l'interno del tessuto conduttore dell'ovario e del funicolo, arriva a contatto col tegumento esterno, scorre da prima fra il tegumento esterno dell'ovulo e la parete della loggetta, poi fra questa ed il tegumento interno ed arriva così all'apice della nucella, attraverso la quale poi, nel solito modo, prosegue il suo cammino (fig. 13).

Nella *Cucurbita ficifolia* Bouch. il tubetto pollinico giunge, sempre scorrendo nell'interno del tessuto conduttore, a contatto del tegumento interno e, a questo punto, si ripiega generalmente per scorrere poi fra il tegumento interno e la parete della loggetta, e giunge così all'apice della nucella attraversando il breve canale micropilare formato, come ho già detto, dai margini del tegumento interno (fig. 14).

Nella *Cucurbita foetidissima* H. B. et K. il tubetto pollinico, dopo aver percorso il tessuto conduttore dell'ovario e quello del funicolo fin dove esso si arresta, entra e scorre nella stretta cavità compresa fra il tegumento esterno e la parete della loggetta e, percorrendo in seguito il canale micropilare, giunge all'apice della nucella, per poi, nel modo solito come per tutte le altre *Cucurbita*, arrivare al sacco embrionale (fig. 15).

Se ora, giunti a questo punto, consideriamo da un lato il percorso che il tubetto pollinico segue negli ovuli delle diverse specie di *Cucurbita* da me studiate e dall'altro la struttura che questi ovuli presentano, ci appare chiaramente che esiste uno strettissimo rapporto fra la disposizione che assume il tessuto conduttore negli ovuli di queste diverse *Cucurbita* ed il percorso che in essi segue il tubetto pollinico. Abbiamo infatti veduto che quando il tessuto conduttore si prolunga ininterrottamente (come nella *Cucurbita Pepo* Lin.) fino all'apice della nucella, il tubetto pollinico segue un percorso completamente intercellulare; quando invece il tessuto conduttore si arresta (come è il caso generale nelle altre *Cucurbita*) più o meno lontano dall'apice della nucella, allora il percorso del tubetto pollinico nel suo ultimo tratto, vale a dire dal termine di questo spesso tessuto conduttore all'apice della nucella, non è più intercellulare.

Studiato il percorso del tubetto pollinico nelle specie di *Cucurbita* su ricordate, ho fatto ricerche in proposito anche in altre *Cucurbitaceae*, appartenenti a generi diversi e che ho potuto avere a mia disposizione, per vedere se si presentasse in esse qualche cosa di analogo per quanto riguarda il percorso del tubetto pollinico. Queste *Cucurbitaceae* da me osservate sono: *Lagenaria vulgaris* Ser., *Cucumis Melo* Lin., *C. sativus* Lin., *Citrullus vulgaris* Schrad., *C. Colocynthis* Schrad., *Luffa maxima*

Hort., *Benincasa cerifera* Sav., *Ecballion Elaterium* Rich., *Momordica Charantia* Lin., *Trichosanthes Anguina* Lin., *T. cucumerina* Lin., *Rhynchocharpa dissecta* Naud., *Bryonia dioica* Jacq., *Sicyos angulata* Lin., ecc. In nessuna di queste *Cucurbitaceae* ho trovato pel tubetto pollinico un comportamento analogo a quello del tubetto pollinico nelle *Cucurbita*, nemmeno in quelle che Linneo comprendeva nel genere *Cucurbita*, quali la *Lagenaria vulgaris* Ser. (*Cucurbita lagenaria* Lin.) ed il *Citrullus vulgaris* Schrad. (*Cucurbita Citrullus* Lin.).

In nessuna di queste *Cucurbitaceae* da me esaminate si trova nell'ovario quello speciale tessuto conduttore che presentano le *Cucurbita* e del quale abbiamo veduto i caratteri e l'origine. In queste specie invece il tessuto conduttore dell'ovario risulta costituito semplicemente dalle cellule epidermiche dei cordoni placentari e da quelle dell'epidermide interna della parete ovarica, che si presentano più o meno ravvicinate fra loro e perfino anche in contatto, ma senza però saldarsi e dividersi come nel caso delle *Cucurbita* <sup>(1)</sup>. Il tessuto conduttore quindi, in una sezione trasversale dell'ovario, si presenta costituito da due serie di cellule ordinariamente più o meno ravvicinate fra loro ed abbastanza ben differenziate dalle cellule dei tessuti circostanti per essere più ricche di contenuto plasmatico od anche di amido. Come conseguenza non troviamo neppure in nessuna di queste altre specie di *Cucurbitaceae* quella speciale struttura dell'ovario, che abbiamo descritto per le *Cucurbita* e che fin d'allora abbiamo detto essere caratteristica di questo genere: in queste altre specie, infatti, l'ovario è realmente uni-triloculare per quanto la cavità o le cavità possano essere ridotte.

L'ovulo, che è anatropo, è, a differenza di quello delle *Cucurbita*, completamente libero nella cavità ovarica (fig. 16), e presenta, come nelle *Cucurbita*, la nucella a forma di fiasco. Il collo della nucella è più o meno allungato a seconda dei casi e sempre privo di amido-destrina; nei rari casi in cui esso è fornito di amido (es. *Luffa maxima* Hort.), quest'ultimo si presenta sotto forma di amido normale e di piccoli granelli.

L'ovulo presenta poi sempre due tegumenti: di essi l'interno, che è sempre il meno sviluppato, copre, in tutte le specie su ricordate, il collo della nucella; vi è sempre un canale micropilare, talora formato dal solo tegumento interno (fig. 16), talora oltre che dall'interno anche dall'esterno, così che si ha in questo ultimo caso un esostoma ed un endostoma. Il sacco embrionale, anche in tutte queste specie molto piccolo rispetto alla nucella, è ricco di amido.

Il tubetto pollinico, per quanto riguarda il suo percorso, si comporta in modo analogo in tutte queste specie di *Cucurbitaceae*: dopo aver attraversato lo stigma e lo stilo (il quale ultimo ora si presenta cavo, ora pieno), entra nella stretta cavità ovarica, nella quale scorrendo sempre fra i due strati di cellule che costituiscono il

(1) Non è quindi esatto ciò che scrive il Guéguen riguardo alla struttura del tessuto conduttore nell'ovario delle *Cucurbitaceae*, che cioè questa struttura « semble présenter une grande uniformité dans toute l'étendue de la famille » (Guéguen F., *Anatomie comparée du tissu conducteur du style et du stigmate des Phanérogames*. — I. *Monocotylédones, Apétales et Gamopétales*. — Journ. d. Bot. 16<sup>e</sup> Ann., 1902, pag. 180).

tessuto conduttore, giunge al micropilo, penetra per esso e, percorrendo il canale micropilare, raggiunge l'apice della nucella. Attraversa quindi il collo della nucella e giunge al sacco embrionale (fig. 16) senza dar luogo in generale a quello speciale rigonfiamento a mo' di bolla di cui ho parlato trattando delle *Cucurbita*. Nel *Cucumis Melo* Lin. e nel *C. sativus* Lin. il tubetto pollinico non forma una bolla come quella delle *Cucurbita*, tuttavia, percorrendo il collo della nucella, aumenta più o meno di diametro per restringersi di nuovo poco prima di raggiungere il sacco embrionale, mantenendo quindi presso a poco sempre forma cilindrica. Nella *Luffa maxima* Hort. però il tubetto pollinico presenta un rigonfiamento a mo' di bolla simile a quella che si presenta nelle *Cucurbita*; questa bolla però, almeno negli ovuli da me osservati, non presentava rami a fondo cieco, nè raggiungeva le dimensioni di quella delle *Cucurbita*; nella stessa *Luffa maxima* Hort. inoltre, anche dopo avvenuta la fecondazione, il tratto del tubetto pollinico nell'ovulo si presenta — a differenza di quel che generalmente ho osservato nelle altre di queste specie di *Cucurbitaceae*, ed analogamente a quel che si verifica, però in modo assai più marcato, nelle *Cucurbita* — ricco di contenuto plasmatico e spesso anche di amido.

Da quanto ho finora detto si deduce che le specie appartenenti al genere *Cucurbita* si differenziano nettamente da tutte le altre specie di *Cucurbitaceae* soprattutto per due caratteri evidentissimi:

1° la presenza di quello spesso tessuto conduttore dell'ovario e dell'ovulo, di cui abbiamo avuto già più volte da parlare;

2° la speciale struttura dell'ovario, per cui esso non è uni-triloculare come nelle altre *Cucurbitaceae*, ma presenta tante piccole logge quanti sono gli ovuli.

A questi caratteri differenziali è da aggiungersi ancora il percorso intercellulare del tubetto pollinico nel tessuto conduttore — modo di percorso che è in sostanza una conseguenza della presenza di questo spesso tessuto conduttore.

Il genere *Cucurbita* rappresenta quindi nella famiglia delle *Cucurbitaceae*, almeno per quanto mi risulta dalle specie da me esaminate, un genere ben distinto, tanto che non esiterei a proporre di formare delle *Cucurbita* un gruppo a sè nella famiglia, intendendo per genere *Cucurbita* il genere *Cucurbita* di Linneo (<sup>1</sup>), ad eccezione però della *Cucurbita lagenaria* Lin. e della *C. Citrullus* Lin. per le quali risulterebbe quindi molto opportuna la separazione fatta in seguito dal genere *Cucurbita* per formarne la *Lagenaria vulgaris* Ser. ed il *Citrullus vulgaris* Schrad. E, basandosi sui caratteri su indicati, non sarebbe nemmeno opportuna la proposta del Gasparrini (<sup>2</sup>) di separare la *Cucurbita Melopepo* Lin. dal genere *Cucurbita* per costituirne un genere a sè con l'unica specie *Pileocalyx elegans* Gasp. Tuttavia per avere l'ovario semi-infero e per altri caratteri così bene fatti rilevare dal Gasparrini mi pare che la *Cucurbita Melopepo* Lin. possa formare una buona specie a sè, e magari

(<sup>1</sup>) Linné C., *Species plantarum*, ed. III (1764), pag. 1434.

(<sup>2</sup>) Gasparrini G., *Proposta di un nuovo genere di piante appartenenti alla famiglia delle cucurbitacee*. Giorn. Bot. Ital., vol. II (1847), pag. 242.

anche un sottogenere, e non debba essere compresa nella specie *C. maxima* Duch. come faceva il Cogniaux (<sup>1</sup>).

Il tubetto pollinico delle *Cucurbita* ha sempre dimensioni relativamente molto considerevoli (nella *C. Pepo* Lin. il diametro è in media di 20  $\mu$ ) e si distingue sempre facilmente in mezzo agli elementi del tessuto conduttore sia pel maggiore spessore della parete, sia pel suo contenuto e spesso anche per presentare un diametro maggiore di quello delle cellule del tessuto conduttore medesimo. Il contenuto del tubetto pollinico è nelle *Cucurbita* sempre assai abbondante e per lo più l'amido vi è in quantità notevole.

I due nuclei riproduttivi sono piccoli, rotondeggianti e presentano dei granuli di cromatina relativamente grossi — carattere quest'ultimo comune in generale a tutti i nuclei delle *Cucurbita* —; in essi non è manifesto un nucleolo. Il diametro di questi nuclei è in media 7  $\mu$ ; quindi notevolmente minore del diametro del tubetto pollinico. Il nucleo vegetativo è più grosso e presenta ben distinto un nucleolo. Potei osservare questo nucleo ancor ben manifesto, quantunque il suo contorno non fosse più molto netto, in un preparato di *Cucurbita Pepo* Lin., nello stadio in cui il tubetto pollinico, dopo aver formata la bolla, stava per riprendere le sue dimensioni normali per raggiungere il sacco embrionale; esso precedeva i nuclei riproduttivi e trovavasi immediatamente vicino all'apice del tubetto pollinico medesimo.

La forma rotondeggiante, cui ho accennato, dei nuclei riproduttivi delle *Cucurbita* mi sembra venire in appoggio alla opinione emessa dallo Strasburger (<sup>2</sup>) che cioè la forma, talora allungata e più o meno ripiegata, osservata in nuclei riproduttivi, non sia in dipendenza di un movimento proprio progressivo — come avevano supposto altri autori —, ma dipenda semplicemente da ostacoli (dimensioni del micropilo ecc.) che essi debbono superare nel loro movimento che si effettuerebbe passivamente per opera delle correnti citoplasmatiche, in quanto che tali nuclei nelle *Cucurbita* si manterrebbero appunto rotondeggianti essendo il diametro del tubetto pollinico, che li contiene, sempre notevolmente maggiore del diametro di essi.

Ho già detto, parlando del percorso del tubetto pollinico nelle *Cucurbita*, come esso, giunto presso la base del collo della nucella, aumenti assai considerevolmente di diametro venendo a formare una specie di bolla, ed ho già fatto rilevare come questo fatto sia caratteristico delle *Cucurbita*, non formandosi una tale bolla negli altri generi di *Cucurbitaceae* salvo qualche eccezione che ho già pure ricordata. Dissi inoltre che però, in questi ultimi casi, io non osservai mai nella bolla quei prolungamenti a fondo cieco che si osservano invece nelle *Cucurbita*.

Ora, riguardo a questa bolla, dirò anzi tutto come io abbia potuto stabilire una relazione fra la formazione di essa e la presenza di amido nel collo della nucella: quando, infatti, il tubetto pollinico non produce bolla, come è il caso generale per le *Cucurbitaceae*, allora il collo della nucella è privo di amido; quando invece esso

(<sup>1</sup>) Cogniaux A., *Cucurbitacées* in De Candolle A. et C., *Monographiae Phanerogamarum*, vol. III (1881), pag. 545.

(<sup>2</sup>) Strasburger E., *Einige Bemerkungen zur Frage nach der "doppelten Befruchtung" bei den Angiospermen*. Bot. Zeitung, 58 Jahrg., II Abth. (1900), pag. 302-303.

si rigonfia in bolla senza che questa presenti rami a fondo cieco, come è il caso della *Luffa maxima* Hort., allora nel collo della nucella si presenta un po' di amido normale a minuti granelli; quando poi, come è il caso delle *Cucurbita*, il tubetto pollinico non solo si rigonfia nell'ultimo suo tratto in una bolla di dimensioni relativamente considerevoli, ma manda anche rami a fondo cieco più o meno numerosi, allora nel collo della nucella vi è sempre amido abbondante ed in grossi granelli; — amido, che è spesso anzi sotto forma di amido destrina.

Altro fatto interessante poi per quanto riguarda il tubetto pollinico è che nelle *Cucurbita* e nella *Luffa maxima* Hort. esso nel suo ultimo tratto, anche dopo avvenuta la fecondazione, si presenta assai più ricco di contenuto, di quello che non abbia verificato negli altri generi di *Cucurbitaceae*.

Stabiliti questi fatti ho cercato d'indagare quale potesse essere il significato di quel rigonfiamento (bolla) del tubetto pollinico di cui ho sopra parlato. Ed in proposito ricorderò anzi tutto alcuni fatti che ci presentano i tubetti pollinici di altre piante.

Facendo germinare il polline della *Casuarina quadrivalvis* Lab. in aria umida sopra una lastrina di vetro spalmata di gelatina e sopra una semplice lastrina di vetro osservai che i tubetti pollinici si comportano diversamente nei due casi. Nel primo caso, infatti, essi da prima si allungano alquanto strisciando sulla gelatina, poi alla estremità si rigonfiano a mo' di bolla, che si affonda nella gelatina e che si presenta ricca di amido; poi dalla bolla si allunga nuovamente il tubetto pollinico in continuazione del primo tratto di modo che la bolla rimane di lato (fig. 18). Nel secondo caso invece i tubetti pollinici hanno per tutto il loro percorso il solito aspetto di budellini: essi non formano bolla; sono inoltre più gracili e privi di amido. Questo diverso comportamento mi pare si possa spiegare assai semplicemente quando si pensi che nel caso che il granello pollinico germini sulla semplice lastrina di vetro il tubetto pollinico si allunghi finchè non sia esaurita la riserva del granello pollinico, e che nell'altro caso invece il tubetto pollinico, dopo essersi allungato per un certo tratto, si rifornisca di materiali nutritizi a spese della gelatina e possa quindi continuare ulteriormente ad allungarsi.

Un comportamento analogo, anzi ancora più caratteristico, è quello osservato dal Van Tieghem nella germinazione del polline del *Ricinus* e del *Symphytum* («*Consoude*») <sup>(1)</sup>. Il Van Tieghem dice che il polline del *Ricinus*, germinando nell'acqua, emette un tubetto ordinario; germinando invece in una soluzione concentrata di gomma arabica produce un tubetto pollinico che, dopo essersi allungato per un certo tratto, si rigonfia a bolla alla sua estremità; da questa bolla si parte poi un nuovo tratto del tubetto pollinico che a sua volta, dopo aver raggiunto una certa lunghezza, si rigonfia alla sua estremità e così il fenomeno può ripetersi ancora. Il polline del *Symphytum* poi, germinando nell'acqua, si comporta come quello del *Ricinus*, e così pure germinando nella soluzione densa di gomma, salvo che, in questo ultimo caso, la bolla si separa mediante una parete dal tratto del tubetto pollinico che l'ha prodotta.

(1) Van Tieghem Ph., *Recherches physiologiques sur la végétation libre du pollen et de l'ovule et sur la fécondation directe des plantes*. Ann. de Sc. Nat. (Bot.), sér. V, t. XII (1869), pag. 319-320 in nota.

Staccando la bolla e portandola in acqua si vede partire da essa un nuovo tubetto pollinico, di modo che il Van Tieghem considera questa bolla come un granello di polline secondario. Il Van Tieghem attribuisce il fenomeno alle « condizioni del mezzo non abbastanza favorevoli allo sviluppo continuo del tubetto pollinico ». Io riterrei però che anche in questi casi, come ho già detto di ritenere per il caso della *Casuarina quadrivalvis* Lab., il fenomeno possa trovare invece una semplice spiegazione ammettendo un rifornimento di materiali da parte del tubetto pollinico quando esso si sviluppa in un mezzo nutritizio.

Ritornando ora a quanto ho detto parlando del comportamento del tubetto pollinico nelle *Cucurbita* e nella *Luffa maxima* Hort., dopo quanto ho or ora esposto mi pare che si possa ritenere come non improbabile che anche in queste piante la bolla formata dal tubetto pollinico sia in rapporto con fenomeni di rifornimento di materiali nutritizi da parte del tubetto pollinico stesso. Sotto questo punto di vista apparirebbe chiara la relazione che ho notato fra la formazione della bolla e la presenza di amido nel collo della nucella, come pure il presentarsi di questo amido sovente nelle *Cucurbita* sotto forma di amido-destrina, condizione questa ultima che faciliterebbe la presa dei materiali amilacei da parte del tubetto pollinico. Apparirebbe chiara inoltre la presenza di quei rami a fondo cieco, che abbiamo detto partirsi dalla bolla nelle *Cucurbita* e diffondersi più o meno tra i tegumenti, come un mezzo che servirebbe ad aumentare considerevolmente la presa di materiali nutritizi da parte del tubetto pollinico. Anzi, a questo ultimo riguardo, ho potuto stabilire l'esistenza di stretti rapporti fra questi rami e gli strati interni del tegumento esterno; i quali si distinguono dagli altri sovrastanti per essere costituiti da cellule in contatto fra loro, molto ricche di contenuto plasmatico e frequentemente anche di amido. Questa differenza nel tegumento esterno si accenna già fin dall'atto della fecondazione, ma si va facendo in seguito sempre più marcata, giacchè, mentre questi strati interni si conservano con i caratteri suddetti, gli strati sovrastanti invece si modificano più o meno profondamente man mano che l'ovulo si va differenziando in seme. Mentre avvengono queste modificazioni nel tegumento esterno, il tubetto pollinico si presenta sempre ricco di contenuto, anche dopo che l'embrione è già alquanto sviluppato; e, mentre poi alla fine gli strati interni del tegumento esterno sono svuotati del loro contenuto nutritizio, l'amido, che ancora era rimasto nel collo della nucella subito dopo avvenuta la fecondazione, si conserva ancora intatto. Ciò ci fa pensare che l'amido (o l'amido-destrina), che il tubetto pollinico prende dal collo della nucella, sia da esso subito utilizzato più che altro come sostanza membranogena per la formazione della bolla e di quei rami a fondo cieco, mediante i quali sarebbe reso possibile al tubetto pollinico di poter andare ad attingere delle sostanze nutritizie anche da tessuti più o meno lontani dalla via che esso percorre.

È noto per le ricerche del Traub<sup>(1)</sup> che in certe Orchidee il sospensore dell'embrione è formato di lunghe cellule che fuorescono dal micropilo e raggiungono la pla-

(1) Traub M., *Notes sur l'embryogénie de quelques Orchidées*. Naturkund. Verhandl. d. koninkl. Acad. Amsterdam, t. XIX (1879); Id., *Notes sur l'embryon, le sac embryonnaire et l'ovule*. Ann. d. Jard. Bot. de Buitenzorg, vol. III (1888), pag. 76.



centa, dalla quale attingono materiali nutritizi per l'embrione. Qualche cosa di analogo è stato studiato dalla Balicka-Iwanowska<sup>(1)</sup> in parecchie piante, specialmente *Scrofulariaceae*, nelle quali dal sacco embrionale partono delle specie di austori che penetrano nei tessuti e vi attingono materiali nutritizi per l'embrione. — Ora l'esistenza della bolla, soprattutto in quei casi in cui da essa partono dei rami a fondo cieco che si affondano nei tessuti della nucella e dei tegumenti; i rapporti notati fra questi rami a fondo cieco e gli strati interni, ricchi di sostanze nutritizie, del tegumento esterno; la presenza inoltre di un abbondante contenuto nel tubetto pollinico anche dopo avvenuta la fecondazione — mentre è noto che in generale il tubetto pollinico, dopo avvenuta la fecondazione, si svuota e scompare — fanno pensare che, anche nella *Luffa maxima* Hort. ma in special modo nelle *Cucurbita*, il tubetto pollinico abbia, relativamente alla nutrizione dell'embrione, una funzione analoga a quella delle cellule del sospensore o degli austori nei casi su ricordati. Il tubetto pollinico quindi, in questi casi, oltre la funzione ordinaria di trasportare gli elementi sessuali maschili al sacco embrionale, ne compierebbe un'altra pur ben importante qual'è quella di coadiuvare alla nutrizione dell'embrione<sup>(2)</sup>.

## PARTE SECONDA

Nel 1823 l'Amici<sup>(3)</sup> pubblicava la scoperta da lui fatta della germinazione del granello pollinico sullo stigma della *Portulaca oleracea*.



FIG. A.

Pochi anni dopo, nel 1826, il Brongniart<sup>(4)</sup> poteva osservare la germinazione del granello pollinico sullo stigma di diverse piante non solo, ma poteva anche vedere il tubetto pollinico, che in tal modo si produceva, introdursi e penetrare più o meno profondamente nel tessuto dello stigma. Egli ammise che, per corso questo tratto, il tubetto pollinico si aprisse alla sua estremità e versasse la sostanza fecondante (*fluide fécondant, granules spermatiques*) negli « interstizi » del tessuto conduttore, e raffigurò appunto il tessuto conduttore con i « granuli spermatoci » che ne hanno slontanato le cellule. La figura A, qui accanto, è la copia della fig. G tav. 38 del suo lavoro, e rappresenta porzione del tessuto conduttore con i « granuli spermatoci » della *Pepo*

<sup>(1)</sup> Balicka-Iwanowska G., *Contribution à l'étude du sac embryonnaire chez certaines Gamopétales*. Flora, Bd. 86 (1899), pag. 47.

<sup>(2)</sup> Nota inserita durante la stampa. — Ricerche ulteriori da me fatte mi hanno convinto che l'embrione delle *Cucurbita* viene nutrito per mezzo del tubetto pollinico. Cfr.: Longo B., *La nutrizione dell'embrione delle Cucurbita operata per mezzo del tubetto pollinico*. Rend. d. R. Accad. dei Lincei, Classe d. sc. fis., mat e nat. Vol. XII, 1° sem., ser. 5ª (3 maggio 1903) pag. 359.

<sup>(3)</sup> Amici G. B., *Osservazioni microscopiche sopra varie piante*. Atti della Soc. Ital. d. Scienze, t. XIX. Modena, 1823, pag. 23, fig. XVI.

<sup>(4)</sup> Brongniart A., *Mémoire sur la Génération et le Développement de l'embryon dans les végétaux phanérogames* (Lu à l'Académie des Sciences le 26 décembre 1826). Annales de Sc. Nat., t. XII (1827).

*macrocarpus* Rich. (*Cucurbita maxima* Duch.). Il Brongniart ammise ancora che questa sostanza fecondante sarebbe poi stata raccolta da un tubetto emanante dall'apice della nucella (*tube conducteur du mamelon d'imprégnation de l'amande*) per essere portata al sacco embrionale.

Nel 1830, in una sua lettera diretta al Mirbel, l'Amici <sup>(1)</sup> confermava l'osservazione fatta dal Brongniart per quel che riguardava la penetrazione del tubetto pollinico nello stigma, ma negava il versarsi della sostanza fecondante negli spazi intercellulari del tessuto conduttore — fatto, che il Brongniart, come ho detto, aveva descritto e disegnato —, giacchè egli aveva veduto il tubetto pollinico continuarsi ininterrotto dallo stigma fin nel micropilo dell'ovulo. « *C'est le boyau lui-même* — egli scrive — *qui peu à peu s'allonge, descend par le style, et va se mettre en contact avec l'amande* ». Anzi a questo stesso proposito l'Amici intuisce la vera funzione del tessuto conduttore, giacchè suppone che, oltre ad essere guidato, « *le boyau reçoit de ce tissu une nourriture et un accroissement de matière pour pouvoir se distendre jusqu'à la longueur nécessaire* ».

Finalmente, nella prima riunione degli scienziati italiani tenuta a Pisa nel 1839 <sup>(2)</sup>, l'Amici ritorna ancora sulla questione mostrando i relativi preparati microscopici e delle figure in cera, da lui fatte eseguire dall'artefice Calamai, rappresentanti il percorso ininterrotto del tubetto pollinico nella Zucca dallo stigma al micropilo dell'ovulo e delle quali la tavola I è la riproduzione fotografica <sup>(3)</sup>.

È ben noto che le ricerche posteriori in proposito non fecero che confermare pienamente, per tutte le Angiosperme studiate, il fatto sostenuto dall'Amici.

Stabilito questo, fu pure stabilita la via che il tubetto pollinico segue per giungere dallo stigma al sacco embrionale; e, basandosi sulle ricerche fatte, si ritenne, fin a non molti anni sono, come un fatto generale per tutte le Angiosperme, che il tubetto pollinico, giunto all'ovulo, percorresse sempre il micropilo ed il canale micropilare prima di arrivare al sacco embrionale.

I risultati delle ricerche del Treub <sup>(4)</sup>, pubblicati nel 1891, vennero però a dimostrare che vi era un gruppo di piante, le Casuarinee, nelle quali il comportamento del tubetto pollinico era notevolmente differente da quello che si era creduto assolutamente generale per tutte le Angiosperme. Egli trovava, infatti, che nelle *Casuarina* il tubetto pollinico, sempre percorrendo l'interno dei tessuti, arriva alla calaza, penetra per essa nella nucella e raggiunge poi il sacco embrionale senza quindi seguire la via del micropilo e del canale micropilare. E il Treub, basandosi specialmente su questo fatto, ritenne che le Casuarinee dovessero separarsi dalle rimanenti Angiosperme

<sup>(1)</sup> *Note sur le mode d'action du pollen sur le stigate; extrait d'une lettre de M. Amici à M. Mirbel* (Modena, 3 luglio 1830). Ann. d. Sc. Nat., t. XXI (1830).

<sup>(2)</sup> *Atti della prima riunione degli scienziati italiani tenuta in Pisa nell'ottobre del 1839*, pag. 136 e seg., e pag. 146.

<sup>(3)</sup> Credo inopportuno rilevare le inesattezze di struttura dell'ovario, dell'ovulo e del percorso del tubetto pollinico nei lavori dell'Amici e del Brongniart per quanto si riferisce alla Zucca, sia per l'epoca in cui sono stati pubblicati sia per lo scopo che questi autori si prefiggevano.

<sup>(4)</sup> Treub M., *Sur les Casuarinées et leur place dans le système naturel*. Ann. Jard. Buitenzorg, t. X.

per formarne un gruppo a sè che egli chiamò delle *Calazogame*, mentre diede il nome di *Porogame* a tutte le altre Angiosperme (Monocotiledoni e Dicotiledoni). Egli ritenne inoltre che le Casuarinee non si dovessero considerare « *comme famille transitoire entre les Gymnospermes d'aujourd'hui et les autres Angiospermes vivant actuellement* » <sup>(1)</sup>. Ammise, infatti, che con la comparsa della Angiospermia, per cui il micropilo aveva perduto la sua funzione di canale conduttore del granello pollinico fino alla nucella, il tubetto pollinico — germinando il granello di polline non più sulla nucella, ma ad una certa distanza da essa, cioè sullo stigma — avesse dovuto cercarsi una nuova via per raggiungere la nucella, via che per la maggioranza delle Angiosperme attuali (*Porogame*) sarebbe stata quella prima seguita dal granello di polline, cioè il micropilo, per altre (*Calazogame*) la calaza.

Ma ricerche posteriori vennero a dimostrare che questo nuovo modo di percorso del tubetto pollinico non era esclusivo delle sole Casuarinee. Infatti la calazogamia veniva trovata dal Nawaschin <sup>(2)</sup> e dalla Benson <sup>(3)</sup> in diverse Dicotiledoni inferiori: *Betulaceae*, *Corylaceae*, *Juglandaceae*.

Il Nawaschin trovava inoltre nell' *Ulmus effusa* <sup>(4)</sup> da prima, e poi anche nell' *U. pedunculata* e nell' *U. montana* <sup>(5)</sup>, che il tubetto pollinico segue una via alquanto diversa da quella seguita nelle calazogame: in essi, infatti, il tubetto pollinico non entra pel micropilo nè per la calaza, ma ordinariamente, dopo aver percorso l'interno del funicolo, l'interno del tegumento esterno e di quello interno, raggiunge il fondo del canale micropilare e subito entra nell'apice della nucella; talora invece il tubetto pollinico manda rami a fondo cieco che arrivano fin nella cavità dell'ovario e nella cavità compresa fra i due tegumenti (*taschenförmige Höhlung*); talora anche può raggiungere la calaza.

Riguardo poi al significato della Calazogamia il Nawaschin ritenne, all'opposto del Treub, che essa rappresentasse *uno degli stadi di passaggio dall'accrescimento intercellulare del tubetto pollinico nelle Gimnosperme* <sup>(6)</sup> *al libero accrescimento di esso attraverso la cavità ovarica nelle Angiosperme* <sup>(7)</sup>. Tentò egli inoltre di

<sup>(1)</sup> Treub M., op. cit., pag. 218.

<sup>(2)</sup> Nawaschin S., *Zur Embryobildung der Birke* (Vorläufige Mittheilung). Letta il 18 novembre 1892. Bull. Acad. Imp. d. Sc. d. St. Pétersbourg. Sér. III, t. XXXV, n. 3; *Id.*, *Ueber die gemeine Birke (Betula alba L.) und die morphologische Deutung der Chalazogamie*. Mém. Acc. Imp. d. Sc. d. St. Pétersbourg. Sér. VII, t. XLII, n. 12. Letta il 7 settembre 1894; *Id.*, *Neue Ergebnisse über die Embryologie der Hasel (Corylus Avellana)*. Bot. Centrbl. Bd. 63 (1895), pag. 104; *Id.*, *Ein neues Beispiel der Chalazogamie*. Bot. Centrbl. Bd. 63 (1895), pag. 353; *Id.*, *Zur Entwicklungsgeschichte der Chalazogamen. Corylus Avellana L.* Bull. Acad. Imp. d. Sc. d. St. Pétersbourg. Bd. X, n. 4 (presentata il 30 settembre 1898); *Id.*, Bot. Centrbl. Bd. 77 (1899), pag. 106.

<sup>(3)</sup> Benson M., *Contributions to the embryology of the Amentiferae*. P. I. (Letta il 15 giugno 1893). The Trans. of the Linn. Soc. of London. Bot. ser. II, vol. III.

<sup>(4)</sup> Nawaschin S., *Ueber die gemeine Birke (Betula alba L.)*, loc. cit. pag. 33.

<sup>(5)</sup> Nawaschin S., *Ueber das Verhalten des Pollenschlauches bei der Ulme*. Bull. d. l'Acad. imp. d. Sc. d. St. Pétersbourg. Sér. V, t. VIII, pag. 345. Presentata il 18 marzo 1898.

<sup>(6)</sup> L'A. parla veramente di ovario delle Gimnosperme (*gymnospermer Fruchtknoten*) giacchè egli, ritornando all'antica idea dell'Agardh, considera l'ovulo delle Gimnosperme come un ovario.

<sup>(7)</sup> Nawaschin S., *Ueber die gemeine Birke* ecc., l. c., pag. 34.

stabilire la causa che avrebbe determinata la calazogamia, e ritenne dapprima che tale causa sarebbe stata la *ramificazione o segmentazione della placenta, cioè la formazione di ovuli laterali*; ed infatti faceva notare che la calazogamia non era stata trovata nelle piante che hanno conservato il più semplice modo di placentazione, nelle quali cioè si sviluppa un unico ovulo terminale <sup>(1)</sup>. Ma, dopo che ebbe trovata la calazogamia anche nell' *Juglans*, che presenta una placenta centrale con un unico ovulo terminale ortotropo, il Nawaschin riconobbe che questo fatto toglieva valore alla sua prima opinione e — ritenendo sempre che la calazogamia rappresentasse uno degli stadi di passaggio dall'accrescimento intercellulare del tubetto pollinico nelle Gimnosperme al libero accrescimento di esso attraverso la cavità ovarica nelle Angiosperme — ammise che la causa determinante la calazogamia fosse *soltanto la incapacità del tubetto pollinico di crescere attraverso le cavità* <sup>(2)</sup>. Ed il comportamento del tubetto pollinico da lui trovato nell' *Ulmus* sembrava anche esso appoggiare questa sua teoria giacchè il Nawaschin lo considera, sia morfologicamente sia filogeneticamente, come forma intermedia fra la calazogamia e la porogamia <sup>(3)</sup>.

In seguito lo Zinger <sup>(4)</sup> venne colle sue ricerche sulle *Cannabaceae* a far conoscere che anche in queste piante il tubetto pollinico ha un percorso intercellulare: esso, infatti, scorrendo sempre nell'interno dei tessuti, attraversa lo stilo, la parete dell'apice dell'ovario, poi il tegumento esterno e quindi l'apice dell'interno, che non lascia canale micropilare, e così arriva all'apice della nucella, senza quindi entrare nella cavità ovarica. E lo Zinger si associa senz'altro alla teoria del Nawaschin che attribuisce alla calazogamia un valore filogenetico.

Poco dopo il prof. R. Pirotta ed io <sup>(5)</sup>, studiando il *Cynomorium coccineum* Lin., trovammo che in questa pianta il tubetto pollinico, giunto nell'ovario all'apice dell'ovulo, non trova nè micropilo nè canale micropilare, ma facendosi strada attraverso uno speciale tessuto che occupa la regione micropilare, giunge all'apice della nucella e quindi al sacco embrionale.

Dalla considerazione del percorso del tubetto pollinico in tutte queste Angiosperme inferiori noi venimmo a far notare come il diverso comportamento del tubetto pollinico si potesse distinguere in due modi ben diversi caratteristici a seconda che il tubetto pollinico compie il suo percorso nell'interno dei tessuti ovvero anche all'esterno di essi, e distinguemmo appunto un percorso *endotropico* (cioè intercellulare) ed un percorso *ectotropico*. Facemmo inoltre anche notare che, sia nell'uno che nel-

(1) Nawaschin S., *Ueber die gemeine Birke* ecc., l. c.

(2) Nawaschin S., *Ein neues Beispiel der Chalazogamie*. Bot. Centrbl. Bd. 63, pag. 355.

(3) Nawaschin S., *Ueber das Verhalten des Pollenschlauches bei der Ulme*. Bull. d. l'Acad. imp. d. Soc. d. St. Pétersbourg. Sér. V, t. VIII, pag. 357.

(4) Zinger N., *Beiträge zur Kenntniss der weiblichen Blüten und Inflorescenzen bei Cannabaceen*. Flora, Bd. 85 (1898), pag. 189.

(5) Pirotta R. e Longo B., *Basigamia, Mesogamia, Acrogamia*. Rend. d. R. Accad. d. Lincei (Cl. d. sc. fis., mat. e nat.), vol. IX, 1° sem., ser. 5ª. (maggio 1900), pag. 296; *Id. Id.*, *Osservazioni e ricerche sulle Cynomoriaceae Eich. con considerazioni sul percorso del tubo pollinico nelle Angiosperme inferiori*. Ann. d. R. Istit. Bot. di Roma. Ann. IX (1900), pag. 97.

l'altro di questi due modi di percorso, il tubetto pollinico può presentare comportamento diverso; e distinguiamo col nome di *Acrogamia* il caso in cui il tubetto pollinico penetra per l'apice morfologico dell'ovulo, col nome di *Basigamia* quello in cui il tubetto pollinico penetra per la base morfologica dell'ovulo, cioè per la calaza, e col nome di *Mesogamia* il caso in cui il tubetto pollinico presenta un comportamento intermedio fra l'uno e l'altro degli altri due casi. L'*Acrogamia* poi la distinguiamo in *Acrogamia porogama*, quando cioè vi è presenza di micropilo e canale micropilare, ed in *Acrogamia aporogama* quando il micropilo ed il canale micropilare si presentano obliterati. Comprendiamo quindi nelle *Basigame* le *Casuarinaceae*, le *Corylaceae*, le *Betulaceae* e le *Juglandaceae*, vale a dire quelle Angiosperme inferiori in cui si presenta la vera calazogamia; nelle *Mesogame* le *Ulmaceae* e le *Cannabinaceae*; nelle *Acrogame aporogame* le *Cynomoriaceae*, nelle *Acrogame porogame* le *Fagaceae*. . . e le Angiosperme superiori.

Riguardo poi al significato del percorso endotropico del tubetto pollinico, anche noi gli attribuimmo, associandoci al Nawaschin, il valore filogenetico che questi aveva attribuito alla calazogamia.

La teoria filogenetica del Nawaschin sembrava da tutti i fatti esposti veramente fondata su solide basi allorchè nuove ricerche vennero a dimostrare l'esistenza di un percorso endotropico del tubetto pollinico anche in piante elevate. Il Murbeck <sup>(1)</sup> trovava, infatti, un percorso endotropico del tubetto pollinico nella *Alchemilla arvensis* (L.). Scop., ed io stesso <sup>(2)</sup> poteva osservare un simile percorso in una pianta ancora più elevata, vale a dire nella *Cucurbita Pepo* Lin.

Il caso di un percorso endotropico, già osservato dall'Aschkenasi <sup>(3)</sup> in alcune specie di *Plantago* e che era rimasto fino allora isolato e quasi dimenticato, si presentava come un altro caso che, insieme coi due nuovi or ora ricordati, veniva a provare che il fenomeno del percorso endotropico del tubetto pollinico non era più un carattere proprio esclusivamente di piante angiosperme inferiori, ma era invece un fenomeno assai più diffuso di quel che si era creduto nelle diverse famiglie vegetali. Tutto ciò, unito anche al fatto che un percorso endotropico del tubetto pollinico manca in molte Angiosperme inferiori, le quali tuttavia, come quelle che lo presentano, si trovano « sul limitare del mondo delle Angiosperme », faceva sì che la teoria del Nawaschin, che sembrava spiegare in modo così soddisfacente il fenomeno, non fosse più sostenibile.

Il Murbeck, dopo alcune considerazioni sui fatti fin allora noti, fa giustamente osservare che alla calazogamia (in generale al percorso intercellulare del tubetto pollinico) non si può più attribuire alcun valore dal punto di vista filogenetico. Egli però ritiene, come il Nawaschin, che il fenomeno sia dovuto alla incapacità del tubetto pollinico di crescere in cavità, se non che egli considera questa incapacità

<sup>(1)</sup> Murbeck Sv., *Ueber das Verhalten des Pollenschlauches bei Alchemilla arvensis* (L.) Scop. und das Wesen der Chalazogamie. Lunds Univ. Arsskr. Bd. 36, Afd. 2, n. 9 (11 febbraio 1901).

<sup>(2)</sup> Longo B., *La mesogamia nella comune Zucca (Cucurbita Pepo Lin.)*. Rend. d. R. Accad. dei Lincei (Cl. d. sc. fis., mat. e nat.), vol. X, 1° sem., ser. 5ª (8 marzo 1901), pag. 168.

<sup>(3)</sup> Aschkenasi E., in Botan. Centrbl. Bd. LXIII, pag. 355 in nota 3.

come una pura proprietà fisiologica del tubetto pollinico delle piante in cui esso ha percorso endotropico. Anzi basandosi specialmente sulla presenza del micropilo e del canale micropilare in piante nelle quali il tubetto pollinico ha percorso endotropico, crede di poter ammettere che la porogamia rappresenti il modo di fecondazione originario delle Angiosperme e che la calazogamia (od in generale il percorso intercellulare del tubetto pollinico) sia un fenomeno posteriore.

Poco tempo dopo di aver reso di pubblica ragione la mesogamia nella comune Zucca (*Cucurbita Pepo* Lin.) pubblicai un'altra Nota <sup>(1)</sup> nella quale discussi sul significato del percorso endotropico del tubetto pollinico ed alla quale fui indotto dai risultati ottenuti in seguito ad una semplicissima esperienza. Considerando che tanto il Nawaschin quanto il Murbeck avevano ammesso pel tubetto pollinico a percorso endotropico *una incapacità di crescere in cavità*, io mi dimandai se realmente questo tubetto pollinico fosse incapace di crescere in cavità. Tentai perciò di far germinare il polline di quelle piante in cui il tubetto pollinico ha percorso endotropico e che potei allora avere a mia disposizione sopra una semplice lastrina di vetro in aria umida <sup>(2)</sup>; ed avendo così potuto ottenere la germinazione del polline dell'*Humulus Lupulus* Lin. e della *Cannabis sativa* Lin., venni alla conclusione che *la causa determinante il percorso endotropico del tubetto pollinico non è più da ricercarsi nella sua incapacità di crescere in cavità*. E, basandomi sul fatto che i tubetti pollinici delle piante in cui essi hanno percorso endotropico, come quelli che hanno percorso ectotropico, allorchè il polline germina sulla lastrina di vetro in aria umida, si dirigono in tutte le direzioni e non in una sola determinata come quando il polline germina sullo stigma. accennai ad una possibile spiegazione del fenomeno del percorso endotropico ammettendo, cioè, che nelle piante in cui il tubetto pollinico ha percorso endotropico, come nelle Porogame, *la via percorsa dal tubetto pollinico sia determinata dalla presenza di speciali sostanze chemotattiche che si svilupperebbero nelle prime all'interno dei tessuti, come nelle seconde alla superficie di essi*.

Feci inoltre rilevare che la presenza del micropilo in piante calazogame, sul qual fatto sopra tutto si basa il Murbeck per ritenere che il modo di fecondazione originario per le Angiosperme sarebbe stato la Porogamia, si poteva interpretare come un carattere ereditato dalle Gimnosperme, nell'ovulo delle quali esiste sempre un micropilo.

Come mi ero proposto nella mia ultima Nota citata <sup>(3)</sup>, non appena ebbi a mia disposizione il polline di altre piante in cui il tubetto pollinico ha percorso endotropico ripetei l'esperienza che già avevo fatta col polline dell'*Humulus Lupulus*

<sup>(1)</sup> Longo B., *Sul significato del percorso endotropico del tubetto pollinico*. Rend. d. R. Acc. dei Lincei (Cl. d. sc. fis., mat. e nat.), vol. X, sem. 2°, ser. 5ª (luglio 1901), pag. 50.

<sup>(2)</sup> Ho creduto di dover condurre così l'esperienza, e non nelle solite soluzioni nutritizie, per escludere assolutamente delle condizioni che potessero, anche lontanamente, far pensare ad un accrescimento del tubetto pollinico non assolutamente ectotropico.

<sup>(3)</sup> Longo B., *Sul significato del percorso endotropico del tubetto pollinico*, l. c. pag. 52, nota 5.

Lin. e della *Cannabis sativa* Lin., e per le piante da me sperimentate: *Casuarina quadrivalvis* Lab., *Corylus Avellana* Lin., *Alnus glutinosa* Gaertn., *Juglans regia* Lin. <sup>(1)</sup>, ottenni la germinazione del polline in aria umida. Anche il polline di queste piante non è quindi incapace, come quello del Luppolo e della Canapa, di crescere in cavità.

Ed estendendo poi l'esperienza anche al polline di alcune Gimnosperme: *Picea excelsa* Lk., *Pinus Paroliniana* Webb., *P. halepensis* Mill., *P. Maderensis* Ten., ottenni anche per esso la germinazione in aria umida. Il tubetto pollinico quindi delle Gimnosperme, che per la speciale struttura dell'ovulo e per la speciale impollinazione micropilare ha sempre percorso endotropico, non è tuttavia neppure esso incapace di crescere in cavità. Quindi, qualora anche l'esperienza avesse dimostrato che il tubetto pollinico di quelle Angiosperme in cui esso ha percorso endotropico fosse incapace di crescere in cavità, questa proprietà non potrebbe più considerarsi come un carattere ereditato dalle Gimnosperme giacchè l'esperienza stessa ci prova che queste ultime mancano di una tale incapacità.

Ritornando ora sulla questione della causa che determinerebbe il diverso comportamento del tubetto pollinico nelle piante porogame ed in quelle in cui esso ha percorso endotropico dirò, in quel che segue, come dai nuovi fatti osservati e da nuove considerazioni io sia venuto sempre più convincendomi che la spiegazione più attendibile sia quella cui ho già accennato nella mia ultima Nota su ricordata.

Per quanto riguarda le piante porogame è nota, per una ricca bibliografia in proposito, l'esistenza di un tessuto (*tessuto conduttore*) dotato di proprietà speciali che lo rendono atto a guidare ed a nutrire il tubetto pollinico durante il suo percorso dallo stigma all'ovulo. Questa conduzione sarebbe operata sia meccanicamente, sia, soprattutto, chemotatticamente come è stato dimostrato dal Molisch <sup>(2)</sup> e dal Miyoshi <sup>(3)</sup>, i quali poterono stabilire sperimentalmente la presenza di speciali sostanze (zucchero ecc.) capaci di esercitare un'azione direttiva sul tubetto pollinico.

La prima idea che sorge ora spontanea è quella di ricercare se anche nelle piante in cui il tubetto pollinico ha percorso endotropico vi sia, come nelle Porogame, un tessuto conduttore che guidi e nutrisca nel suo percorso il tubetto pollinico. È perciò

<sup>(1)</sup> Credo opportuno ricordare che, fra le piante da me sperimentate, presentarono la germinazione del polline in aria umida anche l'*Ostrya carpinifolia* Scop., l'*Alnus rubra* Bongard e l'*Ulmus campestris* Lin. (in questo ultimo i tubetti pollinici presentavansi frequentemente bitorzoluti e talora anche con dei rami laterali a fondo cieco), nelle quali — quantunque non si abbiano dati in proposito — tuttavia non è improbabile che, come nelle loro affini, il tubetto pollinico presenti un percorso endotropico. Ricordo inoltre che nelle stesse condizioni non ho potuto ottenere la germinazione del polline della *Cucurbita Pepo* Lin.; tuttavia, come già feci notare nella mia ultima Nota (pag. 53, in nota), se da ciò non si può dedurre la capacità del tubetto pollinico della *Cucurbita Pepo* Lin. di crescere in cavità, non si può neppure negare una tale capacità giacchè è noto che nemmeno tutte le Porogame posseggono polline capace di germinare in aria umida.

<sup>(2)</sup> Molisch H., *Zur Physiologie des Pollens, mit besonderer Rücksicht auf die chemotropischen Bewegungen der Pollenschläuche*. Sitzungsber. d. Mathem. — Naturwiss. Cl. d. k. Akad. d. Wiss. Bd. 102. Abth. I (Vienna, 1898), pag. 423.

<sup>(3)</sup> Miyoshi M., *Ueber Beizbewegungen der Pollenschläuche*. Flora, Bd. 78 (1894), pag. 76.

necessario di studiare sotto questo punto di vista le piante in cui il tubetto pollinico ha percorso endotropico.

Consideriamo perciò anzitutto quanto abbiamo già detto parlando delle diverse specie di *Cucurbita*. Abbiamo antecedentemente fatto rilevare in queste diverse specie la presenza di un tessuto conduttore ben distinto, che si continua ininterrotto dallo stigma all'ovulo e nel quale scorre il tubetto pollinico. Abbiamo pure veduto che questo tessuto, che in tutte le *Cucurbita* forma nell'ovario delle lamelle disposte in modo caratteristico, presenta invece nell'ovulo disposizioni diverse a seconda delle diverse specie e talora persino dei diversi ovuli di uno stesso ovario. Abbiamo inoltre veduto che il tubetto pollinico segue sempre la medesima via attraverso lo stilo e l'ovario, ma, giunto all'ovulo, presenta un ulteriore percorso variabile a seconda delle diverse specie e perfino talora degli ovuli di uno stesso ovario. Abbiamo poi già fatto rilevare che fra la via seguita dal tubetto pollinico nei diversi casi e la disposizione del tessuto conduttore vi è uno strettissimo rapporto — il tubetto pollinico segue questo spesso tessuto conduttore sempre per intero fin dove esso si presenta.

Come già abbiamo visto, infatti, nella *Cucurbita Pepo* Lin., in cui il tessuto conduttore si prolunga fin a contatto dell'apice della nucella, il tubetto pollinico ha un percorso completamente endotropico giacchè dal tessuto conduttore penetra nel tessuto della nucella per compiere in questo, nel modo descritto, il suo ulteriore percorso. Nella *C. maxima* Duch., nella *C. Melopepo* Lin., nella *C. ficifolia* Bauch. e nella *C. foetidissima* H. B. et K., nelle quali il tessuto conduttore si arresta nel funicolo, il tubetto pollinico, giunto al termine di questo tessuto conduttore, compie il suo ulteriore percorso ectotropicamente fin all'apice della nucella, comportandosi quindi, in questo breve tratto, come si comporta per tutto il suo percorso nell'ovario il tubetto pollinico delle specie appartenenti agli altri generi di *Cucurbitaceae*. Nella varietà spesso ricordata di *Cucurbita maxima* Duch., in cui la disposizione del tessuto conduttore può variare anche negli ovuli appartenenti ad uno stesso ovario, varia pure corrispondentemente il percorso del tubetto pollinico in questi ovuli; e dico corrispondentemente giacchè i fatti sono così evidenti da non lasciare dubbio che il diverso cammino seguito dal tubetto pollinico in tali ovuli non sia che una diretta conseguenza della speciale e variabile disposizione del tessuto conduttore medesimo.

Mi pare quindi che non vi sia dubbio che questo tessuto speciale delle *Cucurbita* non abbia valore diverso dal tessuto conduttore delle piante Porogame.

Dopo aver brevemente riassunto quanto ho potuto direttamente stabilire per le diverse specie di *Cucurbita* da me studiate, sarebbe importante di considerare sotto il medesimo punto di vista le piante con tubetto pollinico a percorso endotropico che furono studiate dagli altri autori. Io non ho a questo riguardo dirette osservazioni, tuttavia cercherò di esporre brevemente quanto ho creduto di poter rilevare sia dalla descrizione che ne fanno questi autori, sia dalle figure che accompagnano i loro lavori.

Riguardo all'*Alchemilla arvensis* (L.) Scop., il Murbeck, descrivendo la via seguita dal tubetto pollinico, dice che esso scorre anzitutto nello stilo aprendosi la via in uno speciale tessuto che ne occupa il centro e che è costituito di cellule allungate, molto più piccole delle circostanti, ricche di plasma e mancanti di spazi intercellulari; che scorre poi attraverso un parenchima, costituito da cellule isodia-



metriche, anch'esse ricche di plasma, a pareti molto sottili e che si continua dalla base dello stilo fin nella calaza dell'ovulo; che scorre in seguito nel tegumento dal lato rivolto verso lo stilo, nel quale lato *soltanto* trovasi uno speciale tessuto, che presenta per la sua struttura perfetta analogia con quello centrale dello stilo, e nel quale appunto prosegue la sua via il tubetto pollinico. La figura 2, tav. I, del lavoro del Murbeck, illustra quanto sopra. Quindi anche nell'*Alchemilla arvensis* (L.) Scop. il tubetto pollinico scorre nell'interno di tessuti che si differenziano dai tessuti circostanti e che pei loro caratteri presentano analogia con quello speciale tessuto che guida e nutrice il tubetto pollinico nelle *Cucurbita*: anche nell'*Alchemilla arvensis* (L.) Scop. dunque non mi pare che vi sia difficoltà ad ammettere la presenza di un tessuto che ha perfetta analogia col tessuto conduttore delle Porogame.

Anche nelle *Cannabinaceae* lo Zinger parla di un tessuto che si differenzia dal parenchima circostante per essere costituito da cellule più piccole e più ricche di contenuto plasmatico e che costituisce un cordone che dall'apice dell'ovario, dal punto d'inserzione degli stili, si prolunga fin al lato dorsale del tegumento esterno dell'ovulo; ed è nell'interno di questo speciale tessuto che, nelle *Cannabinaceae*, il tubetto pollinico percorre la sua via dalla base degli stili fin all'ovulo.

Anche il Nawaschin parla nell'*Juglans* di un tessuto conduttore nella parete dell'ovario e che è, egli dice, una diretta continuazione del tessuto conduttore dello stilo.

Nella *Betula alba* L. però il Nawaschin nega la presenza di uno speciale tessuto secretore lungo il cammino del tubetto pollinico, che possa servire ad attirarlo e dice che sembra che in questo caso il tubetto pollinico segua la via degli spazi intercellulari: in altri termini il tubetto pollinico sarebbe qui guidato meccanicamente. Il Nawaschin non ammette neppure che nel suo ultimo tratto il tubetto pollinico sia attratto chemotatticamente pel fatto che, quando esso arriva all'apice del sacco embrionale, i sinergidi non sono ancora differenziati, appoggiandosi perciò sulla ipotesi dello Strasburger, secondo la quale i sinergidi sarebbero quelli che, secernendo sostanze chemotattiche, determinerebbero l'arrivo del tubetto pollinico al sacco embrionale. Ora la ragione addotta dal Nawaschin per negare qualsiasi azione chemotattica sul tubetto pollinico nell'ultimo tratto del suo percorso non mi sembra soddisfacente, in quanto che, pur ammettendo per la grande maggioranza delle piante che questa speciale azione chemotattica sul tubetto pollinico, nell'ultimo tratto del suo percorso, possa essere esercitata dai sinergidi, tuttavia credo che si possa benissimo supporre che accada qui quel che si verifica in generale per tutte le funzioni, che cioè questa stessa funzione possa essere in altre piante compiuta da altri organi, i quali potrebbero essere nel caso della *Betula alba* L. già completamente sviluppati e quindi attivi prima ancora che i sinergidi si fossero differenziati. Del resto anche la Benson<sup>(1)</sup>, parlando dell'*Alnus glutinosa* Gaertn., ammette per es. come non improbabile che lo stimolo chimico sul tubetto pollinico sia esercitato dalle « cellule del tappeto ».

Finalmente anche a proposito dell'*Ulmus*, il Nawaschin<sup>(2)</sup> ritiene che, non seguendo qui il tubetto pollinico un determinato cammino, non si possa parlare nè di

(<sup>1</sup>) Benson M., op. cit., pag. 414.

(<sup>2</sup>) Nawaschin S., *Ueber das Verhalten des Pollenschlauches bei der Ulme*. Loc. cit., pag. 356.

conduzione meccanica, nè chemotropica (diretta). Veramente il fatto che la via seguita dal tubetto pollinico nelle diverse specie di *Ulmus* studiate dal Nawaschin non è costante, mi sembra non essere sufficiente per negare qualsiasi azione conduttrice sul tubetto pollinico. Abbiamo, infatti, già fatto rilevare il caso delle *Cucurbita* nelle quali, pur essendovi un tessuto conduttore ben differenziato, tuttavia il percorso del tubetto pollinico è tutt'altro che costante, potendo variare non solo da specie a specie, non solo in una medesima specie, ma perfino negli ovuli appartenenti ad un medesimo ovario. E poi se si ha già difficoltà ad ammettere una pura conduzione meccanica del tubetto pollinico in tutto il suo percorso, come nella *Betula alba* L., tanta maggiore difficoltà si ha qui a negare l'esistenza di qualsiasi conduzione sia meccanica sia chemotattica del tubetto pollinico. Del resto se si volesse ammettere col Nawaschin che il tubetto pollinico nell'*Ulmus* non fosse condotto nè chemotatticamente nè meccanicamente, si dovrebbe allora necessariamente ammettere che il tubetto pollinico, per proprietà insite in sè stesso, potesse dallo stigma dirigersi verso il sacco embrionale e raggiungerlo. Ma, date le attuali idee della scienza, non è possibile ammettere che il tubetto pollinico di per sè stesso, quasi conscio del suo ufficio, vada a trovare l'elemento femminile. D'altra parte le osservazioni non che le più accurate esperienze hanno messo in luce per tutte le piante studiate a questo riguardo, che è assolutamente necessaria la presenza di speciali stimoli perchè il tubetto pollinico — che nell'assenza di essi o sotto la loro azione equilaterale si dirige indifferentemente in tutte le direzioni — prenda una direzione unica, ben determinata, come pure la presenza di speciali disposizioni nell'ovario e nell'ovulo perchè il tubetto pollinico sia condotto a compiere il suo ufficio. Del resto se si considera che la materia vivente è straordinariamente sensibile alle più deboli eccitazioni, se si considera che il Pfeffer<sup>(1)</sup> poté ottenere un'azione chemotattica sugli spermatozoi delle Felci anche con una soluzione di 0,001 % di acido malico, mi pare che si abbia più difficoltà a negare la presenza di qualsiasi sostanza chemotattica che a supporre che essa sia presente in quantità così minima da sfuggire alla nostra analisi diretta!

Da quanto precede possiamo dunque rilevare l'esistenza ben stabilita in alcune piante, in cui il tubetto pollinico ha percorso endotropico (*Cucurbita*, ecc.), di un tessuto ben differenziato (tessuto conduttore) nel quale scorre il tubetto pollinico; d'altra parte diverse considerazioni ci inducono ad ammettere che in generale, anche in tutte le altre piante appartenenti a questa categoria, il tubetto pollinico sia guidato da speciali stimoli chemotattici; sicchè possiamo dire che nelle piante con tubetto pollinico a percorso endotropico, come nelle Porogame, la via seguita dal tubetto pollinico è in rapporto con la presenza di speciali tessuti od in generale con la presenza di speciali sostanze agenti chemotatticamente.

A questo riguardo cade opportuno ricordare il fatto constatato dal Leclerc du Sablon<sup>(2)</sup> nei fiori cleistogami della *Viola odorata*. In questi fiori, in cui i granelli

<sup>(1)</sup> Pfeffer W., *Locomotorische Richtungsbewegungen durch chemische Reize*. Unters. aus dem bot. Institut. zu Tübingen. Bd. I, Heft III (1884).

<sup>(2)</sup> Leclerc du Sablon, *Recherches sur les fleurs cléistogames*. Revue génér. d. Bot., t. XII (1900), pag. 305 con figg. 108-111 nel testo.

di polline germinano producendo i tubetti pollinici nell'interno dei sacchi pollinici, si trova all'apice di ciascun sacco pollinico, in una regione ben determinata, un tessuto particolare, formato da cellule piccole, ricche di citoplasma, con un nucleo relativamente voluminoso, attraverso il quale tessuto passano i tubetti pollinici per raggiungere lo stigma, che si trova immediatamente vicino. La presenza di questo « tessuto conduttore » nell'antera è un'altra prova manifesta che la via seguita dal tubetto pollinico in mezzo ai tessuti è segnata da un tessuto speciale anche in questo caso particolare in cui il tubetto pollinico deve scorrere attraverso delle parti che non appartengono al pistillo.

Ed ora poichè è un fatto noto, appoggiato da esperienze, che, nelle piante porogame, è la presenza di un tessuto conduttore, la presenza di speciali sostanze agenti chemotatticamente, quello che più specialmente determina l'arrivo del tubetto pollinico al sacco embrionale, ne segue che, considerata la questione del diverso comportamento del tubetto pollinico da questo punto di vista, risulta evidente che non vi è più nessuna ragione di attribuire al fenomeno dell'endotropismo un valore essenzialmente diverso da quello dell'ectotropismo. Il percorso del tubetto pollinico sarebbe in fatti determinato, sia nell'uno che nell'altro caso, dalla medesima causa, salvo che nell'uno essa agirebbe nell'interno dei tessuti, nell'altra alla superficie di essi.

Per meglio chiarire questo punto facciamo il confronto fra due piante molto affini, appartenenti alla medesima famiglia: la *Cucurbita Pepo* Lin. ed il *Citrullus vulgaris* Schrad., nelle quali però il tubetto pollinico presenta comportamento del tutto diverso, avendo percorso completamente endotropico nella prima, percorso ectotropico nella seconda. Nel *Citrullus vulgaris* Schrad., durante lo sviluppo dell'ovario, si differenziano nell'interno di esso, come nella *Cucurbita Pepo* Lin., tre cordoni (cordoni placentari) i quali a poco a poco si avvicinano fino a venire in contatto. Però nei punti in cui i cordoni placentari vengono fra loro in contatto, a differenza di quel che ho detto avvenire per la *Cucurbita Pepo* Lin. ed in generale per tutte le *Cucurbita*, le cellule epidermiche dei due cordoni non si saldano, nè si dividono e suddividono, dando luogo a quello speciale tessuto conduttore che è, come abbiamo veduto, caratteristico di tutte le *Cucurbita*. Altrettanto avviene nei punti in cui l'epidermide dei cordoni placentari viene in contatto con l'epidermide interna della parete ovarica, restando anche qui l'epidermide dei cordoni placentari indivisa. In conseguenza di ciò, pur venendo l'ovario del *Citrullus vulgaris* Schrad. a formarsi nel medesimo modo di quello della *Cucurbita Pepo* Lin., in esso però non troviamo in definitiva al posto dello spesso tessuto conduttore della *Cucurbita Pepo* L., che due soli strati di cellule. Si comprende allora come il tubetto pollinico abbia in queste specie un comportamento diverso: endotropico nell'una, ectotropico nell'altra; dovendo nella *Cucurbita Pepo* Lin. farsi strada fra una cellula e l'altra del tessuto conduttore, potendo invece nel *Citrullus vulgaris* Schrad. scorrere fra una epidermide e l'altra nell'interno dell'ovario.

Ma anche semplicissime considerazioni tendono sempre più a farci abbandonare l'idea di considerare l'endotropismo del tubetto pollinico come un fenomeno nettamente distinto dall'ectotropismo: rarissimamente, in fatti, noi possiamo parlare di un

percorso del tubetto pollinico completamente ectotropico, giacchè, se ben si considera, anche nelle piante porogame frequentemente il tubetto pollinico per un tratto più o meno lungo segue un percorso endotropico. Talora, infatti, lo stilo essendo pieno, il tubetto pollinico deve aprirsi la via attraverso il tessuto che occupa la parte centrale dello stilo; e così pure, ogni qual volta l'apice della nucella non viene riassorbita dal sacco embrionale, il tubetto pollinico deve necessariamente seguire un percorso endotropico attraverso i tessuti della nucella prima di giungere a destinazione.

Da quanto precede si rileva che i due diversi modi di percorso del tubetto pollinico si presentano anche nei diversi generi appartenenti ad una stessa famiglia, nelle diverse specie di uno stesso genere e persino talora nei diversi ovuli di uno stesso ovario, e che possono anzi essere presentati anche da uno stesso tubetto pollinico lungo il suo cammino dallo stigma al sacco embrionale; si rivela inoltre che essi sono in istretto rapporto con la speciale struttura dell'ovario e dell'ovulo, o meglio, in generale, del pistillo.

Ammettendo che in ogni caso la via seguita dal tubetto pollinico sia segnata dalla presenza di speciali sostanze chemotattiche, e che il percorso del tubetto pollinico sia endotropico od ectotropico a seconda che queste sostanze si sviluppino rispettivamente nell'interno od alla superficie dei tessuti, possiamo ritenere che questi due modi di percorso siano una conseguenza immediata della speciale struttura del pistillo; e siccome in esso, come in tutte le altre parti del corpo della pianta, possono presentarsi le più grandi varietà di struttura, così ci possiamo spiegare perchè la via seguita dal tubetto pollinico nelle diverse piante possa presentarsi con modalità diverse. La causa diretta però è sempre la stessa: la presenza di sostanze agenti chemotatticamente sul tubetto pollinico. Ciò posto le piante con tubetto pollinico a percorso endotropico rientrano perfettamente nel tipo delle piante porogame non solo, ma il fenomeno immediatamente precedente la fecondazione, la ricerca, cioè, che l'elemento sessuale maschile fa dell'elemento sessuale femminile, presenta la massima analogia in tutto il regno vegetale — la causa determinante essendo la stessa, sia che il trasporto dell'elemento maschile alla cellula ovo si compia direttamente, o mediante un tubetto pollinico come nelle Sifonogame. Possiamo anzi dire che, ciò posto, il suddetto fenomeno sarebbe determinato nelle piante dalle medesime cause che determinano l'incontro dei due elementi sessuali nel regno animale.

Se ora, dopo ciò, noi ci domandassimo perchè lo stesso scopo sia raggiunto in modo diverso nelle piante porogame ed in quelle in cui il tubetto pollinico compie il suo percorso endotropicamente, noi verremmo in altri termini a domandarci perchè in taluni casi il pistillo presenti una struttura, in altri un'altra. Ma le cause speciali — certo in rapporto anche coi bisogni e con l'utilità della pianta — che presiedono alla produzione di una struttura piuttosto che un'altra del pistillo, come tante altre cause inerenti all'intima struttura del corpo della pianta non che dall'animale, ci sono — pel momento almeno — affatto sconosciute, ed una semplice ipotesi a questo riguardo, dato lo stato attuale delle nostre conoscenze, sarebbe semplicemente azzardata.

---

## SPIEGAZIONE DELLE TAVOLE

---

### Tav. I.

È la riproduzione fotografica delle figure in cera, rappresentanti il percorso del tubetto pollinico nella Zucca, fatte eseguire dall'Amici.

### Tavv. II-VI.

- FIG. 1. — Sezione trasversale, schematizzata, di un giovanissimo ovario di *Cucurbita Pepo* Lin. (Oc. 3. Obb. 1. Koristka).
- FIG. 2. — Id. in uno stadio un po' più avanzato. (Oc. 3. Obb. 1. Koristka).
- FIG. 3. — Id. in uno stadio ancora più avanzato. (Oc. 3. Obb. O. Koristka).
- FIG. 4. — Porzione schematizzata di una sezione trasversale di un giovane ovario di *Cucurbita Pepo* Lin. — In esso si osservano gli accenni degli ovuli e il tessuto conduttore in via di differenziazione. (Oc. 3. Obb. 1. Koristka).
- FIG. 5. — Id. in uno stadio molto più avanzato. — Il tessuto conduttore e gli ovuli sono quasi a completo sviluppo. (Oc. 1. Obb. 1. Koristka).
- FIG. 6. — Porzione dei cordoni placentari in contatto con le loro cellule epidermiche (in sezione trasversale) di *Cucurbita Pepo* Lin. (Oc. 3. Obb. 7. Leitz).
- FIG. 7. — Id. con le cellule epidermiche in divisione tangenziale. (Oc. 3. Obb. 7. Leitz).
- FIG. 8. — Tessuto conduttore a quasi completo sviluppo dell'ovario di *Cucurbita Pepo* Lin. (Oc. 1. Obb. 7. Leitz).
- FIG. 9. — Ovulo (in sez. long.), schematizzato, di *Cucurbita Pepo* Lin. prima della fecondazione. (Oc. 3. Obb. 1. Koristka).
- FIG. 10. — Id. dopo la fecondazione. (In questa figura non è stato disegnato alcun ramo a fondo cieco emanante dalla bolla) (Oc. 3. Obb. 1. Koristka).
- FIG. 11. — Parte, schematizzata, di un ovulo di *Cucurbita maxima* Duch. dopo la fecondazione. (Oc. 1. Obb. 3. Leitz).
- FIG. 12. — Parte, schematizzata, di un ovulo di una varietà di *Cucurbita maxima* Duch. dopo la fecondazione. (Oc. 3. Obb. 3. Leitz).
- FIG. 13. — Parte, schematizzata, di un ovulo di *Cucurbita Melopepo* Lin. dopo la fecondazione. (Oc. 3. Obb. 3. Leitz).
- FIG. 14. Parte, schematizzata, di un ovulo di *Cucurbita ficifolia* Bouch. dopo la fecondazione (Oc. 3. Obb. 3. Leitz).
- FIG. 15. — Parte, schematizzata, di un ovulo di *Cucurbita foetidissima* H. B. et K. dopo la fecondazione. (Oc. 3. Obb. 3. Leitz).
- FIG. 16. — Ovulo, schematizzato, di *Citrullus vulgaris* Schrad. dopo la fecondazione. (Oc. 3. Obb. 3. Leitz).
- FIG. 17. — Sinergidi di *Cucurbita Pepo* Lin. (Oc. 3. Obb. 7. Leitz).
- FIG. 18. — Granello pollinico di *Casuarina quadrivalvis* Lab. germinato sulla gelatina in aria umida. (Oc. 3. Obb. 5. Koristka).

### Significato delle lettere.

*c. e.* = cellule epidermiche dei cordoni placentari.

*c. o.* = cavità dell'ovario.

*f.* = funicolo.

*n.* = nucella.

*p. o.* = polpa (parete) ovarica.

*s. e.* = sacco embrionale.

*t. c.* = tessuto conduttore.

*t. e.* = tegumento esterno.

*t. e'.* = parte del tegumento esterno unita al funicolo.

*t. i.* = tegumento interno.

*t. p.* = tubetto pollinico.

I disegni furono eseguiti con la camera lucida di Abbe ed all'istesso livello del tavolino del microscopio.

---



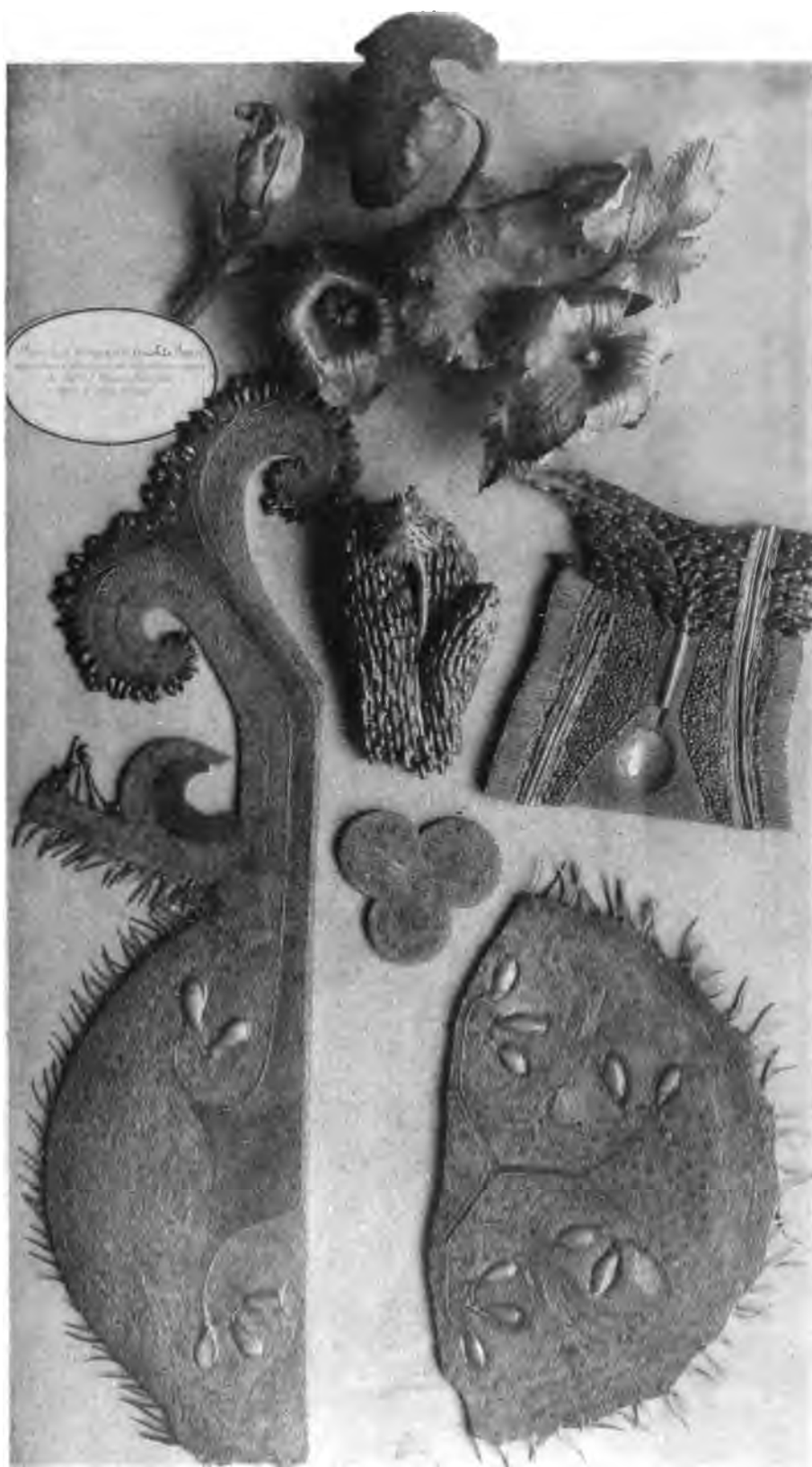








Fig. 1.



Fig. 2.

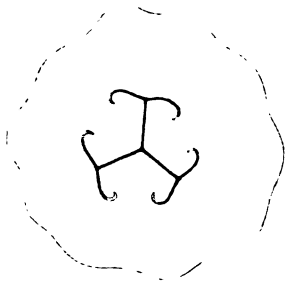


Fig. 3.

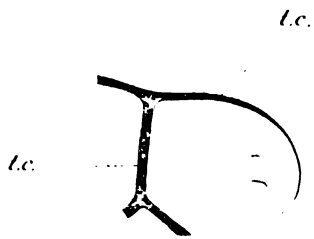


Fig. 4.



Fig. 8.

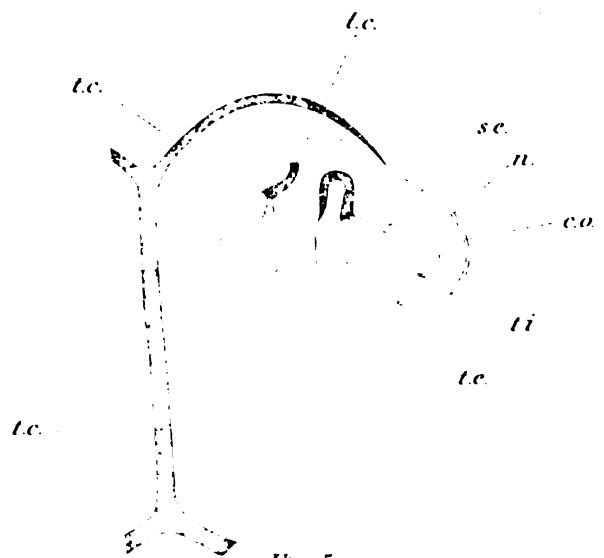


Fig. 5.

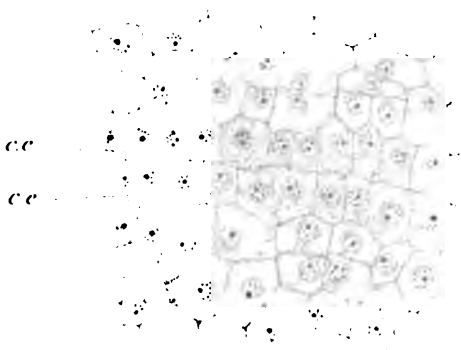
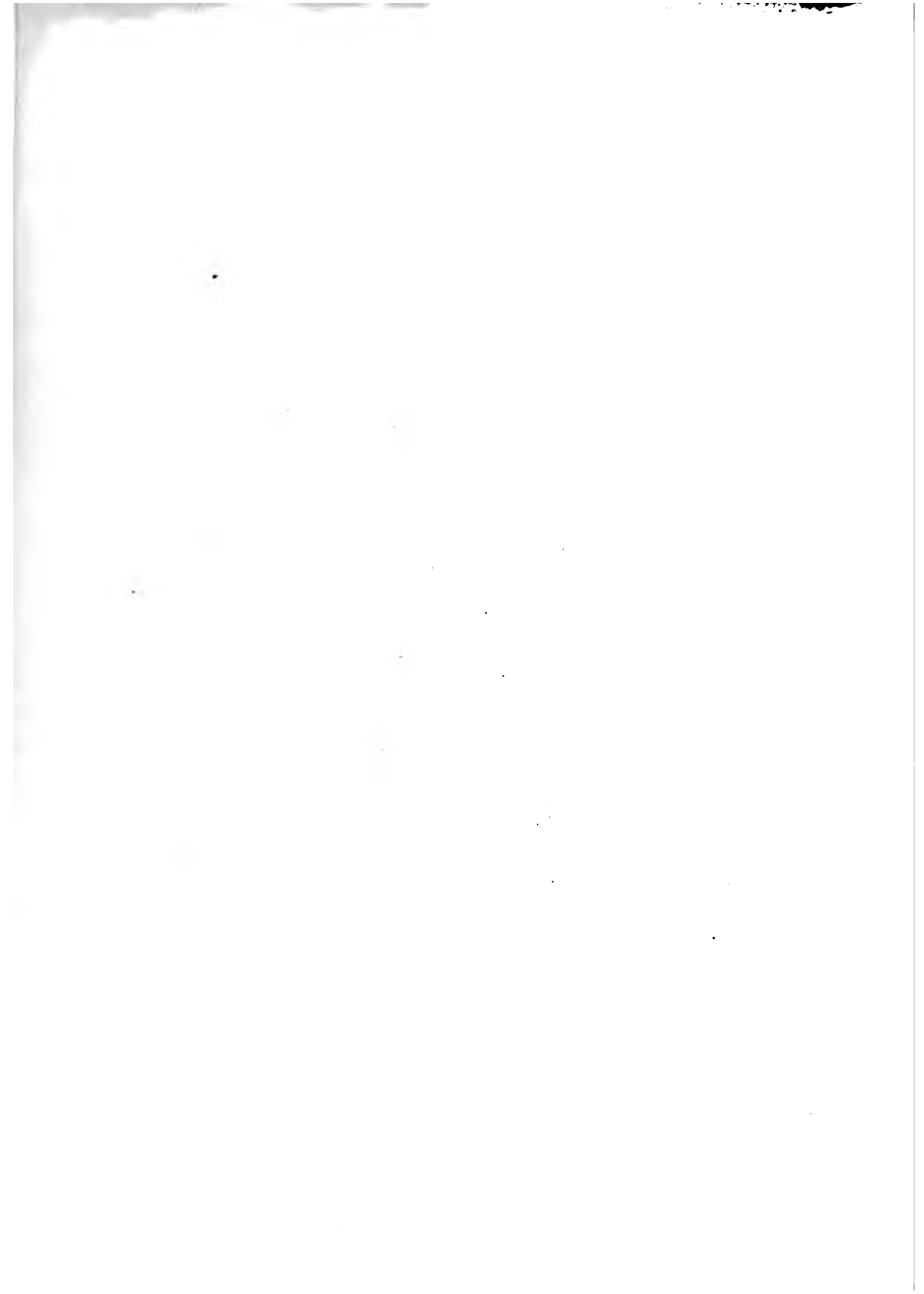


Fig. 6.



Fig. 7.



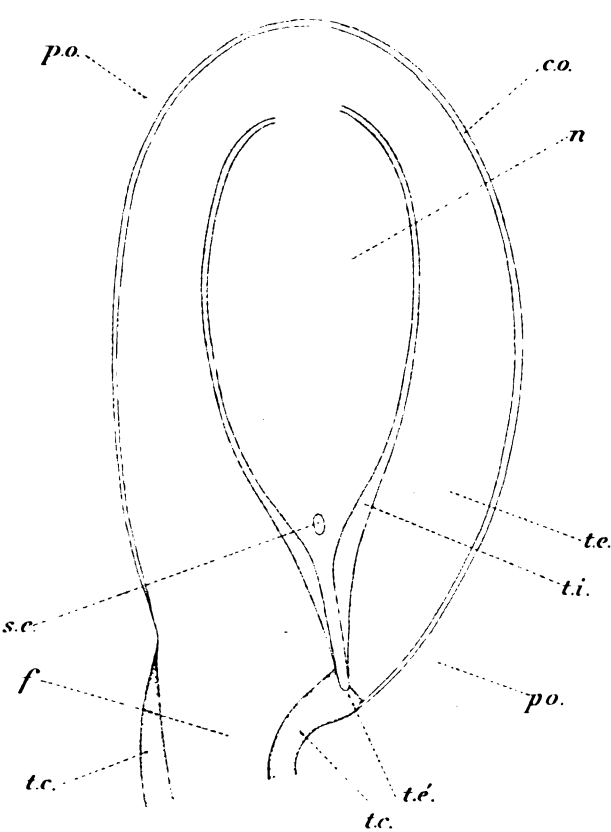


Fig. 9.

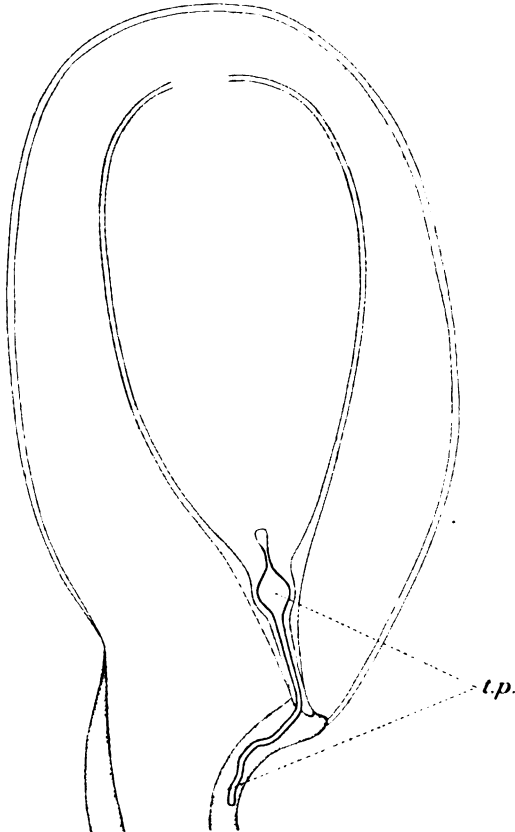


Fig. 10.

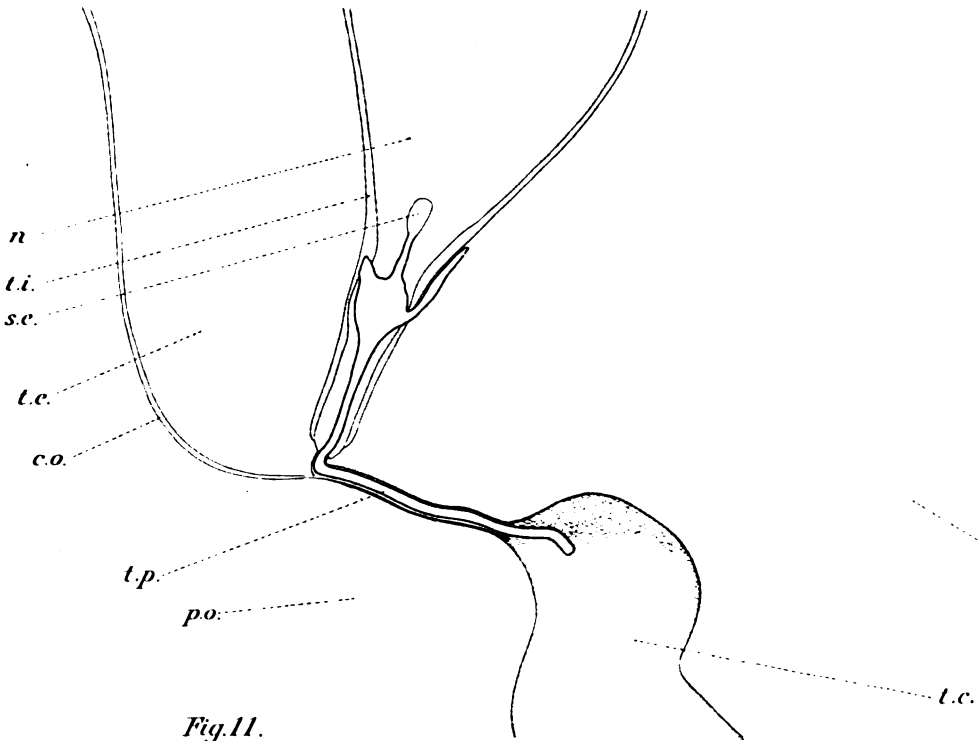
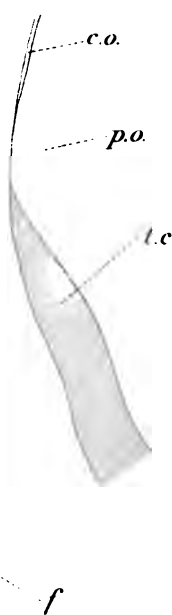


Fig. 11.





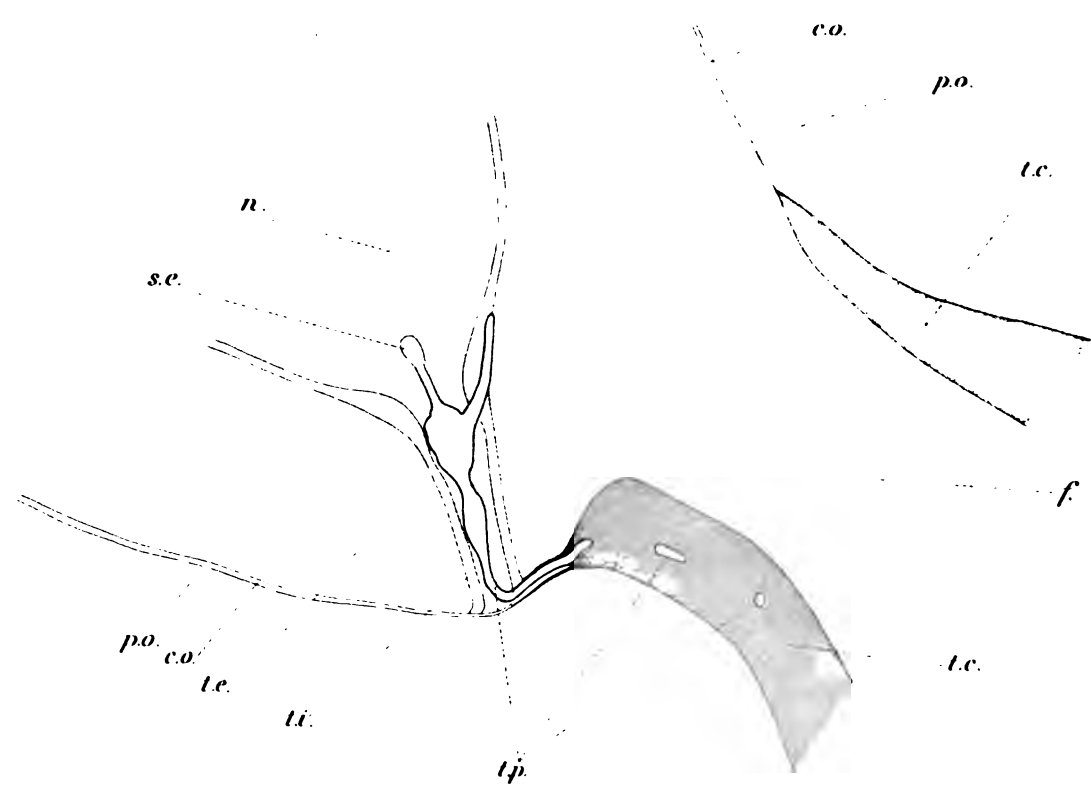
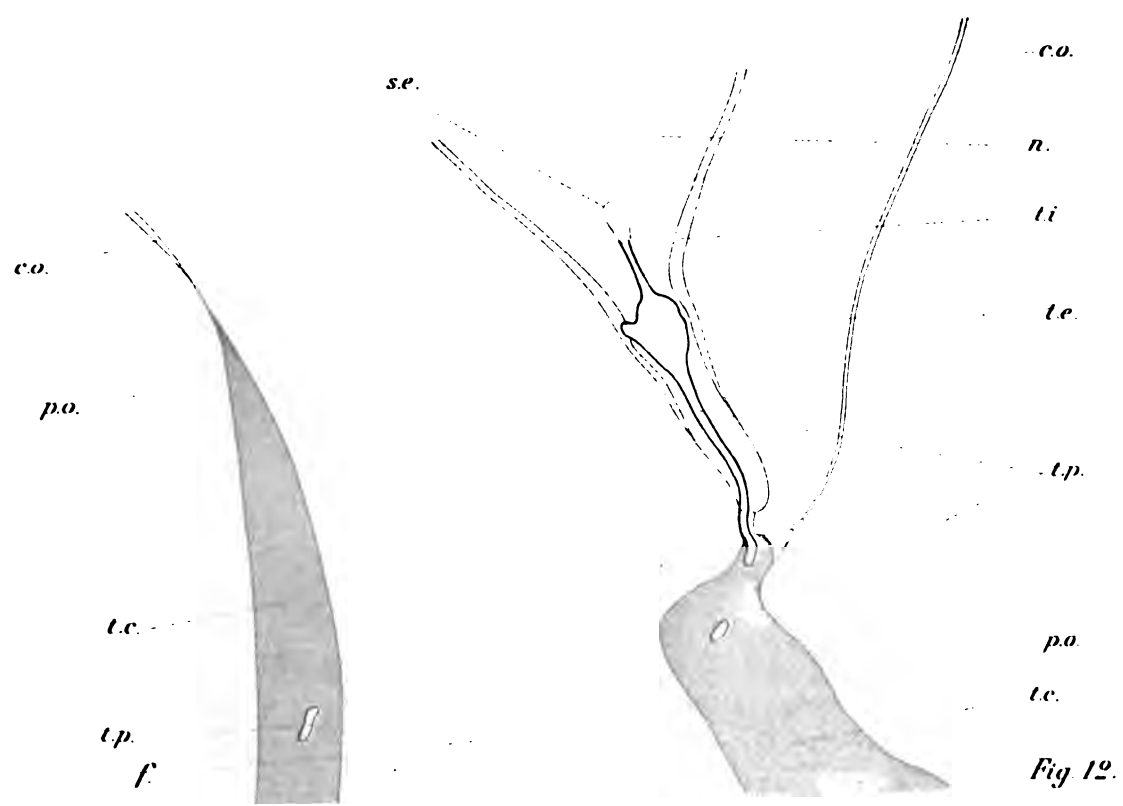


Fig. 13.



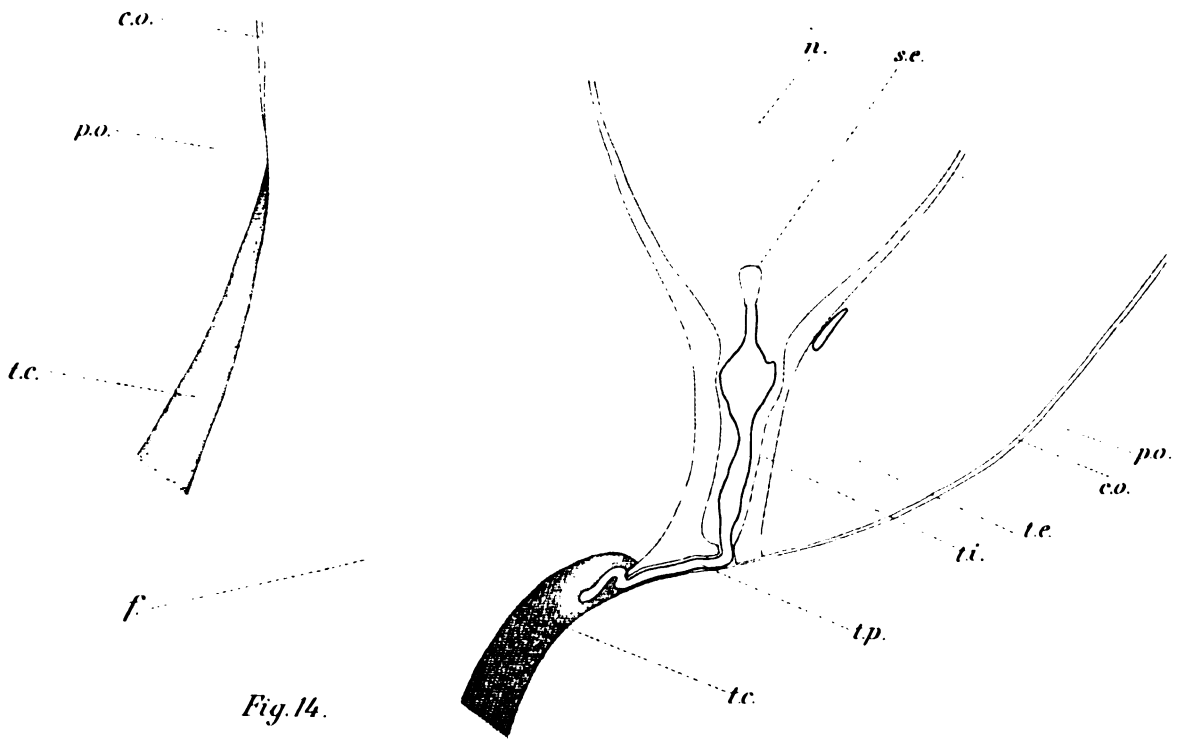


Fig. 14.

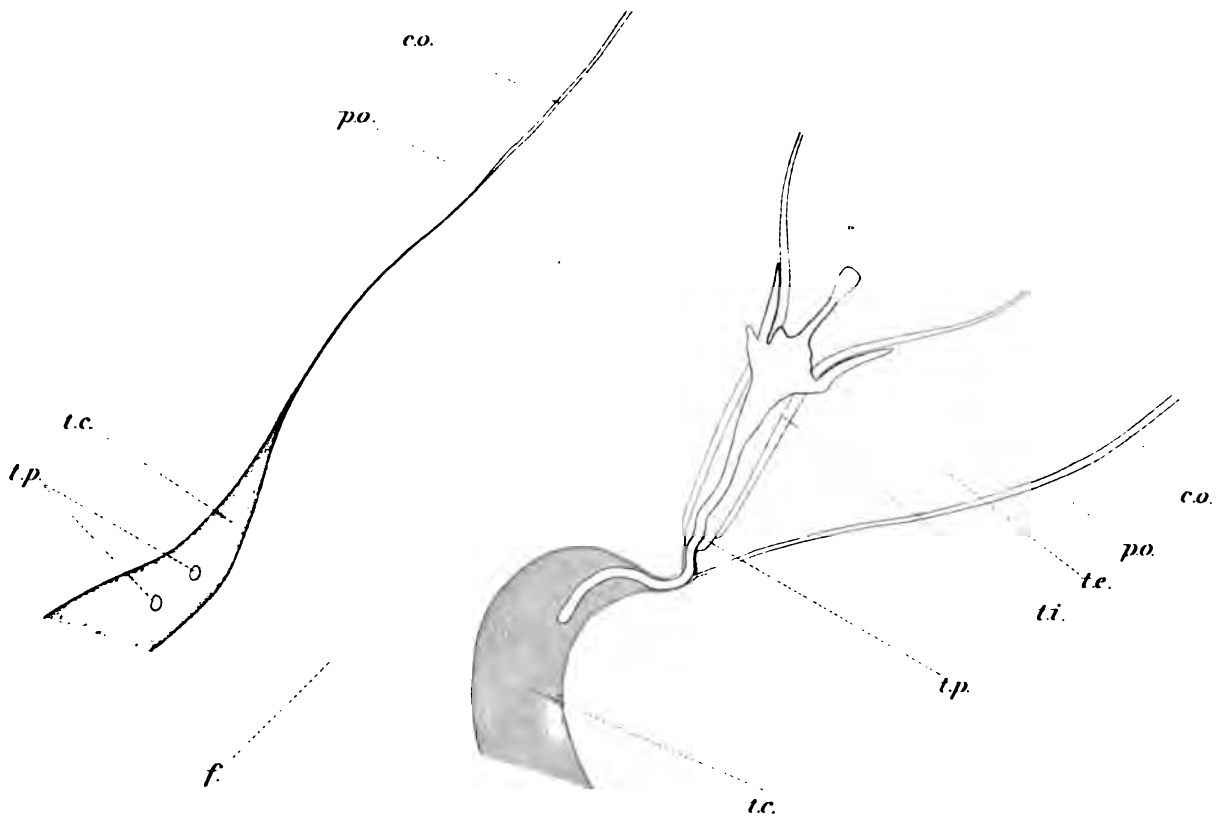
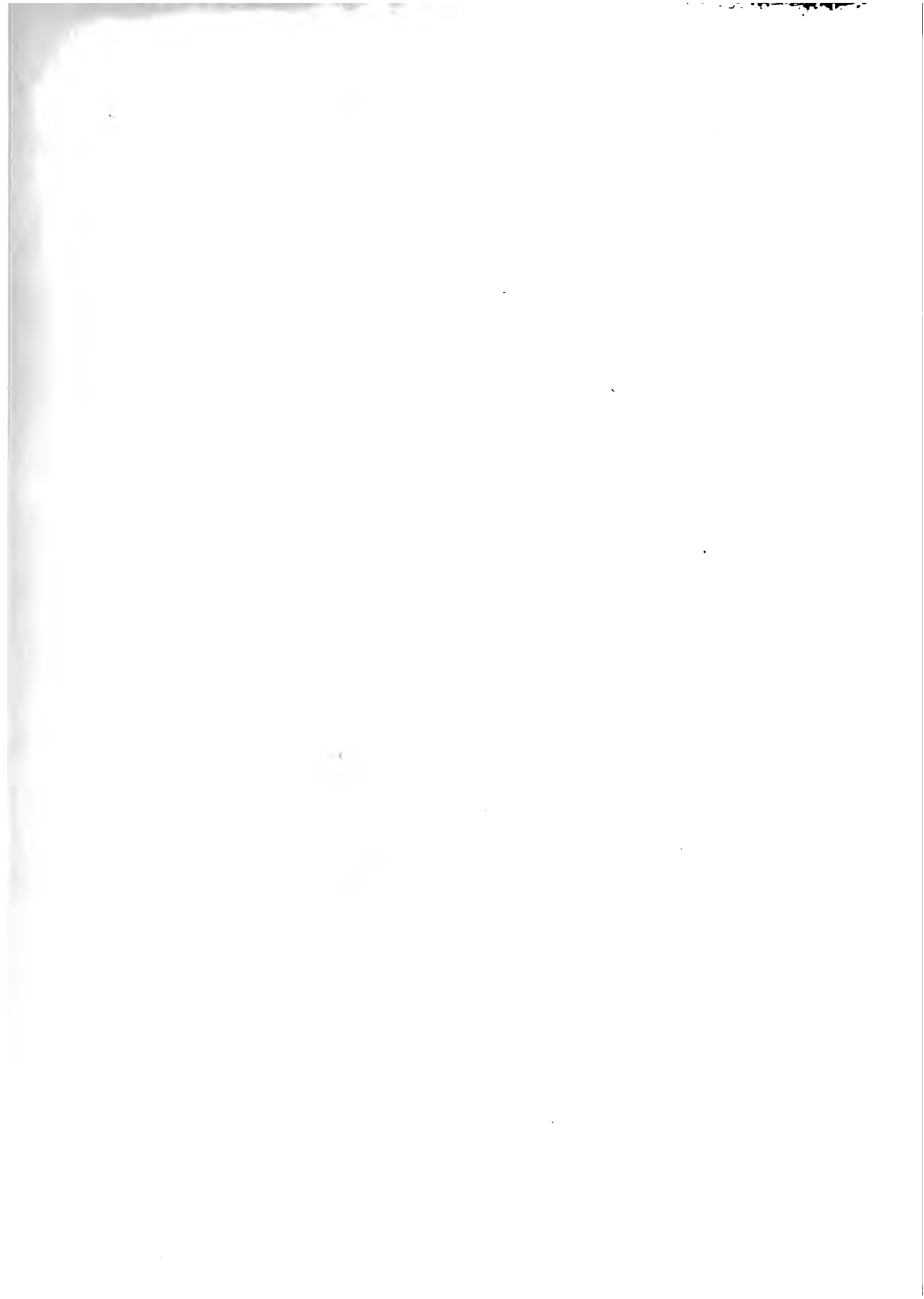


Fig. 15.





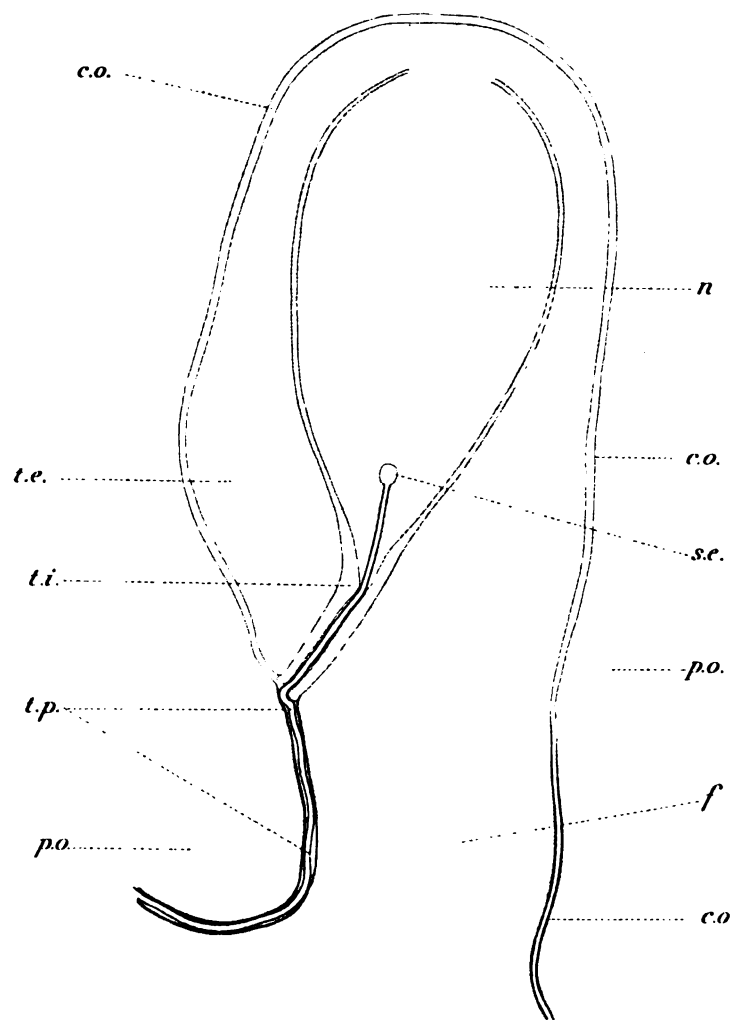


Fig. 16.



Fig. 17.



Fig. 18.



---

## Nuovo processo di disinfezione delle acque potabili.

Memoria del Socio E. PATERNÒ e M. CINGOLANI

*letta nella seduta del 6 dicembre 1903.*

---

Il problema della sterilizzazione delle acque potabili è senza dubbio il più importante della moderna igiene, e le ricerche fatte in questo campo ed i processi che sono stati indicati sono assai numerosi, ed hanno dato campo ad una sequela di lavori importantissimi.

Scientificamente un processo per la sterilizzazione delle acque potabili deve soddisfare a due principali condizioni; non mutare la composizione chimica dell'acqua; non renderla nociva o alterarne il sapore. Praticamente un buon processo deve costar poco ed essere di facile ed immediata applicazione.

Noi non faremo la storia dei vari processi che sono stati consigliati per la sterilizzazione dell'acqua. Quello della bollitura, che sembra fosse adoperato nella remota antichità, ebbe un momento di vero favore nel periodo dell'ultima pandemia colerica; ma ben presto venne abbandonato, perchè per la bollitura l'acqua, oltre a perdere dei sali alle volte utili, perde completamente i gaz che tiene disciolti, diventa sgradevole al palato e di difficile digestione. Nè si sono trovati dei mezzi di areazione che ridonino all'acqua le qualità primitive e diano garanzia di completa sicurezza.

Più raccomandati sono attualmente i processi di sterilizzazione dell'acqua col cloro o il bromo, e con l'ozono.

Nel metodo di disinfezione col cloro secondo Hünemann si ottengono i migliori risultati aggiungendo per litro di acqua cc. 0,4 di soluzione d'ipoclorito sodico puro al 10 %, cioè più di ctgr. 4 di ipoclorito per litro, e poi cc. 0,14 d'iposolfito sodico per togliere il cloro libero, in complesso più di ctgr. 15 di sostanze minerali per litro. Però le esperienze di Schüder dell'Istituto Koch di Berlino (Zeit. für Hyg. und Infectiönk. XXXIX, p. 379) hanno mostrato che se questo processo ha l'efficacia di diminuire notevolmente il numero dei microrganismi contenuti nell'acqua non dà però risultati sicuri, perchè fra l'altro non vengono completamente distrutti i vibrioni del *colera*, i bacilli del *tifo*, quelli della *dissenteria*.

Col processo di Schumburg si aggiungono per ogni litro di acqua ctgr. 6 di bromo (sciolto in acqua contenente egual peso di bromuro potassico) e poi un mi-

seuglio di solfito, carbonato sodico e mannite del peso di ctgr. 11,5, complessivamente adunque si aggiungono all'acqua ctgr. 33,5 di sali minerali. Ma ciò non ostante un recente lavoro di Engels (Centralblatt für Bakteriologie XXXI, 651, 1902) ha portato alla conclusione che il bromo nelle proporzioni indicate da Schumburg non è capace di uccidere i vibroni del *colera*, per distruggere i quali è necessaria una concentrazione almeno 16 volte maggiore, cioè di 1 gr. di bromo per litro di acqua. L'autore non ha nemmeno potuto constatare l'azione sicura del bromo sui bacilli del tifo con una concentrazione anche 3 volte maggiore di quella indicata da Schumburg.

L'azione dell'ozono sui bacteri, il cui studio fu iniziato nel 1891 dal dott. Ohlmüller, è entrata negli ultimi anni nel campo delle più larghe applicazioni e cogli apparecchi assai pratici che costruisce la casa Siemens-Halske, sembra che alla disinfezione dell'acqua potabile per mezzo dell'ozono sia preparato un avvenire. Pur tuttavia in un recente lavoro Ohlmüller e Prall (Arbeiten aus dem K. Gesundheitsamte, XVIII, 416) sono venuti alla conclusione che non si ottiene mai una completa sparizione dei bacteri e che il procedimento dell'ozonizzazione può entrare in lotta con gli altri metodi di purificazione dell'acqua. Ma non più di questo.

Esposto così per sommi capi lo stato attuale del problema, passeremo a descrivere i risultati da noi ottenuti adoperando per la sterilizzazione dell'acqua il tachiolo (fluoruro di argento) che uno di noi ha da qualche anno suggerito come energico disinfettante nella pratica chirurgica.

Le numerose pubblicazioni fatte sul tachiolo, e specialmente le ricerche di Lazzaro, Perez, Inghilleri hanno mostrato che il fluoruro di argento ad un'azione battericida superiore a qualsiasi altro corpo sinora conosciuto, congiunge l'importante requisito della mancanza di ogni pericolo. Il dott. Perez (Policlinico, vol. IX, p. 22) afferma che il tachiolo iniettato nel cellulare sottocutaneo alla dose di 1 ctgr. per 100 grammi di animale è benissimo tollerato.

1. Abbiamo cominciato il nostro lavoro studiando il comportamento dell'acqua potabile di Roma (Acqua Marcia) dopo averla inquinata con acqua di fogna, con acqua di fieno, o con culture pure di bacilli patogeni, rispetto al tachiolo a diverse concentrazioni.

Nel primo caso per avere anzitutto dei dati di orientazione, la tecnica seguita nelle nostre ricerche è stata la seguente. Una certa quantità di acqua di fogna veniva diluita con acqua potabile; il volume totale veniva diviso in due parti eguali. Ad una si aggiungeva un volume determinato di soluzione di tachiolo a titolo conosciuto sino ad ottenere la proporzione voluta, all'altra si aggiungeva invece un egual volume di acqua sterilizzata a 110°. Da ciascuna delle due porzioni di acqua dopo un certo tempo si aspirava con due pipette distinte e sterilizzate una eguale quantità di liquido  $\frac{5}{10}$  o 1 cc. che subito veniva posto in cultura su agar sterile in scatole del Petri. Le scatole venivano poste in termostato a 36-37°, e la conta delle colonie si faceva dopo 2 e dopo 8 giorni.

Gli esperimenti sono stati ripetuti molte volte, variando: la proporzione dell'acqua di fogna, il titolo della soluzione del tachiolo, la durata del contatto del disinfettante con l'acqua. Inoltre ciascuna esperienza è stata ripetuta 3 a 4 volte, e per ciascuna esperienza sono state fatte almeno 4 o 5 piastre sia dell'acqua trattata

con tachiolo, sia con quella di controllo. La media dei risultati ottenuti è riassunta nella seguente tavola:

TAVOLA I.

Qualità del- l'acqua	Quantità del- l'acqua	Dose del disin- fettante	Durata del contatto	Numero delle colonie sviluppate per cc. nell'acqua				Osservazioni
				non trattata con tachiolo		trattata con tachiolo		
				dopo 2 giorni	dopo 8 giorni	dopo 2 giorni	dopo 8 giorni	
Acqua Marcia aggiunta di 1-2% di acqua di fogna.	1 litro	gr. 1.	$\frac{1}{2}$ ora	5000-17000	6000-20000	0	0	
	"	" "	2 ore	"	"	0	0	
	"	" 0.50	$\frac{1}{2}$ ora	"	"	0	0	
	"	" "	2 ore	"	"	0	0	
	"	" 0.20	$\frac{1}{2}$ ora	"	"	0	0	
	"	" "	2 ore	"	"	0	0	
	"	" 0.10	$\frac{1}{2}$ ora	"	"	0	0	
	"	" "	2 ore	"	"	0	0	
	"	" 0.04	$\frac{1}{2}$ ora	"	"	0	0	
	"	" "	2 ore	"	"	0	0	
	"	" 0.02	$\frac{1}{2}$ ora	"	"	0	0	
	"	" "	2 ore	"	"	0	0	
	"	" 0.01	$\frac{1}{2}$ ora	"	"	0-1	1	Colonie di Bac. subtilis
	"	" "	2 ore	"	"	0-1	1	"
	"	" 0.002	$\frac{1}{2}$ ora	"	"	0-1-2	2-4	" Bac. subtilis, mufte, sarc."
"	" "	2 ore	"	"	"	"	"	
"	" 0.001	$\frac{1}{2}$ ora	"	"	9-20	10-30	"	
"	" "	2 ore	"	"	"	"	"	

In alcune esperienze di confronto fra il tachiolo ed il sublimato abbiamo ottenuto i risultati seguenti:

TAVOLA II.

Qualità del- l'acqua	Quantità del- l'acqua	Dose del disin- fettante	Durata del contatto	Numero delle colonie sviluppate per cc. nell'acqua trattata:				Numero delle colonie sviluppate per cc. nell'acqua di controllo	
				con tachiolo		con sublimato corrosivo		di controllo	
				dopo 2 giorni	dopo 8 giorni	dopo 2 giorni	dopo 8 giorni	dopo 2 giorni	dopo 8 giorni
Acqua Marcia aggiunta del 2.5% di acqua di fogna.	1 litro	gr. 0.10	1 ora	0	0	0	0	25680	28930
	"	" 0.04	"	0	0	1	1	"	"
	"	" 0.02	"	0	0	2-4	5-7	"	"
	"	" 0.01	"	0	0-1	12-15	30-70	"	"
	"	" 0.002	"	1-2	2-3	1780	2500	"	"
	"	" 0.001	"	9-15	10-25	6720	8240	"	"

2. In un'altra serie di esperienze abbiamo voluto studiare se la sterilizzazione operata dal tachiolo si manteneva per un certo tempo, e perciò l'acqua dopo essere

stata aggiunta di tachiolo in varia proporzione fu lasciata, in vaso di vetro, esposta all'aria per 12 giorni in recipienti coperti alla meglio. La stessa acqua, dopo essere stata sterilizzata facendola bollire per mezz'ora, fu per lo stesso numero di giorni, lasciata in vasi simili nello stesso ambiente. La tecnica seguita è stata sempre quella indicata in principio ed i risultati ottenuti sono compendati nel seguente quadro:

TAVOLA III.

Qualità del- l'acqua	Quantità del- l'acqua	Dose del disinfet- tante	Numero delle colonie sviluppate per cc.			
			nell'acqua bollita e tenuta esposta all'aria per 12 giorni		nell'acqua trattata con tachiolo e tenuta esposta all'aria per 12 giorni	
			dopo 2 giorni	dopo 8 giorni	dopo 2 giorni	dopo 8 giorni
Acqua Marcia	1 litro	gr. 0.10	750-1800	800-2000	0	0
	"	" 0.02	"	"	0	0
	"	" 0.01	"	"	0	0
	"	" 0.002	"	"	0-1	0-2
	"	" 0.001	"	"	3-6	5-8

Analoghe ricerche sono state fatte comparativamente adoperando per disinfettante il tachiolo ed il sublimato e lasciando i recipienti esposti nella stessa maniera all'aria per 12 giorni, e si ebbero i risultati seguenti:

TAVOLA IV.

Qualità del- l'acqua	Quantità del- l'acqua	Dose del disinfet- tante	Numero delle colonie sviluppate per cc.					
			nell'acqua bollita e tenuta espo- sta all'aria per 12 giorni		nell'acqua trattata con tachiolo e tenuta esposta all'aria per 12 giorni		nell'acqua trattata con sublimato corrosivo e tenuta esposta all'aria per 12 giorni	
			dopo 2 giorni	dopo 8 giorni	dopo 2 giorni	dopo 8 giorni	dopo 2 giorni	dopo 8 giorni
Acqua Marcia	1 litro	gr. 0.20	950-1620	1180-2000	0	0	1-2	3-4
	"	" 0.10	"	"	0	0	12-20	22-35
	"	" 0.02	"	"	0	0	40-65	58-90
	"	" 0.01	"	"	0	0	150-180	170-200
	"	" 0.002	"	"	0-2	1-2	310-400	360-430
	"	" 0.001	"	"	8-11	12-16	500-600	530-680

Questi risultati, sui quali ritorneremo in seguito di questa stessa Memoria, sono senza dubbio di una grande importanza. Mentre l'acqua trattata col tachiolo si conserva sterile, quella sterilizzata per la bollitura o col sublimato s'inquina dopo poco tempo.

3. Essendo tutte le esperienze precedenti state fatte con lo stesso tipo di acqua, cioè con l'acqua Marcia, la quale lascia per litro gr. 0,2964 di sostanze minerali, in gran parte costituite da carbonato di calcio, e contiene soltanto gr. 0,0064 di cloruro di sodio, e gr. 0,0045 di calcio, ci è sembrato importante di esaminare se

la potenza disinfettante del tachiolo si manifestasse ancora in un'acqua specialmente ricca di cloruro di sodio; e la ricerca presentava tanto più interesse inquantochè è risaputo che essendo il disinfettante fluoruro di argento, il cloruro di sodio ed i sali di calcio hanno su di esso un'azione chimica per la quale tutto l'argento dovrebbe precipitarsi sotto forma di cloruro di argento, ed il fluoro sotto forma di fluoruro di calcio, sali ambedue insolubili nell'acqua.

Abbiamo perciò fatto tre serie di esperienze, adoperando la solita acqua Marcia, inquinata con acqua di fogna, ma alla quale si aggiunse 1 gr. per litro di *cloruro sodico*, oppure fu saturata con *solfato di calcio*, oppure saturata di *bicarbonato di calcio*.

I risultati ottenuti sono trascritti nella seguente tabella, la quale non ha bisogno di commenti.

TAVOLA V.

Qualità dell'acqua	Quantità dell'acqua	Dose del disinfettante	Durata del contatto	Numero delle colonie sviluppate per cc. nell'acqua			
				senza aggiunta di tachiolo		trattata con tachiolo	
				dopo 2 giorni	dopo 8 giorni	dopo 2 giorni	dopo 8 giorni
Acqua Marcia aggiunta del 2% di acqua di fogna e poi dell'1‰ di <i>cloruro sodico</i> .	1 litro	gr. 0.20	1/2 ora	25780-27700	28600-30000	0	0
	"	0.10	"	—	—	0	0
	"	0.02	"	—	—	2-4	3-5
	"	0.01	"	—	—	6-9	8-12
Acqua Marcia aggiunta del 2% di acqua di fogna e saturata con <i>solfato di calcio</i> .	1 litro	gr. 0.20	1/2 ora	15600-18720	23800-25000	0	0
	"	0.10	"	—	—	0	0
	"	0.02	"	—	—	0	0
	"	0.01	"	—	—	0	0
Acqua Marcia aggiunta del 2,5% di acqua di fogna e saturata con <i>bicarbonato di calcio</i> .	1 litro	gr. 0.20	1/2 ora	28760-32000	32600-35000	0	0
	"	0.10	"	—	—	0	0
	"	0.02	"	—	—	50-60	62-70
	"	0.01	"	—	—	96-110	102-120

4. A completare questa prima parte di ricerche abbiamo determinato il tempo necessario ad ottenere la disinfezione col tachiolo; e perciò con la stessa tecnica che



abbiamo descritto, abbiamo preso i campioni di acqua per le culture successivamente dopo 1, 2, 3 minuti dall'aggiunta del tachiolo. Ecco i risultati ottenuti:

TAVOLA VI.

Qualità dell'acqua	Quantità dell'acqua	Dose del disinfettante	Durata del contatto	Numero delle colonie sviluppate per cc. nell'acqua			
				non trattata con tachiolo		trattata con tachiolo	
				dopo 2 giorni	dopo 8 giorni	dopo 2 giorni	dopo 8 giorni
Acqua potabile comune	1 litro	gr. 0.002	1 minuto	1036	1380	7	9
	"	0.002	3 minuti	"	"	3	3
	"	0.002	5 "	"	"	1	1
	"	0.002	10 "	"	"	0-1	0-1-2
	"	0.002	30 "	"	"	0-1	0-1-2
	"	0.002	1 ora	"	"	0-1	0-1-2
	"	0.001	2 minuti	796	958	9	12
	"	0.001	5 "	"	"	4	5
	"	0.001	10 "	"	"	1-3	1-5
	"	0.001	30 "	"	"	1-3	1-5
	"	0.001	1 ora	"	"	1-3	1-5

Finalmente nel dubbio che nelle ricerche precedenti la quantità di acqua messa in coltura fosse troppo piccola, abbiamo voluto ripeterle adoperando invece di  $\frac{1}{2}$  o 1 cc. una quantità di acqua di 3, 5, 10 cc.

I risultati ottenuti, contenuti nella seguente tavola, mostrano l'attendibilità di quelli avuti anche con minore quantità di acqua.

TAVOLA VI bis.

Qualità dell'acqua	Quantità dell'acqua	Dose del disinfettante	Durata del contatto	Numero delle colonie sviluppate per cc. nell'acqua				Osservazioni
				non trattata con tachiolo		trattata con tachiolo		
				dopo 2 giorni	dopo 8 giorni	dopo 2 giorni	dopo 8 giorni	
Acqua Marcia ag- giunta del 15 % di acqua di fogna.	1 litro	gr. 0.01	1/2 ora			0	—	La quantità di acqua messa in coltura in ciascuna piastra in queste esperienze è stata di cc. 3-5-10. Nella prima esperienza evidentemente il forte grado di inquinamento dell'acqua ha reso poco efficace l'azione disinfettante del tachiolo.
	"	0.005	"	innumerevoli		5	—	
	"	0.0025	"	(una conta approssimativa da un numero di colonie di 100.000 circa)		30	—	
	"	0.002	"			51	—	
	"	0.001	"			125	—	
Acqua Marcia ag- giunta del 2 % di acqua di fogna.	1 litro	gr. 0.01	1/2 ora	21710-25000	25115-28800	0	0	Bac. subtilis, sarcina, muffe
	"	0.005	"	"	"	0	0	
	"	0.0025	"	"	"	0	0	
	"	0.002	"	"	"	1-3	1-3	
	"	0.001	"	"	"	9-15	10-18	

5. Passeremo ora ad esporre i risultati ottenuti sopra acque artificialmente inquinate con germi patogeni. La tecnica seguita in queste esperienze è quella superiormente indicata. Ad un litro di acqua Marcia si aggiungeva *un'ansa* di coltura in brodo o in agar del germe sul quale si voleva sperimentare, quindi si agitava bene e dopo 6-7 ore si aggiungeva la soluzione titolata di tachiolo sino ad avere la concentrazione voluta. Ad un altro litro di acqua si aggiungeva un'altra ansa della stessa coltura e poi tanta acqua sterile quanto era il volume della soluzione di tachiolo aggiunto alla prima acqua.

L'ansa di platino che si usava era sempre la stessa, tenuta da parte per servirsi solamente in queste esperienze. Dopo 15 minuti con pipetta sterilizzata e distinta si prendeva un cc. di ciascuna delle due acque e si ponevano in coltura su agar in scatole del Petri, facendo sempre non meno di 5 piastre colla medesima acqua. Le piastre erano tenute in termostato a 37°, e la conta del numero delle colonie si faceva al quinto giorno. I risultati numerici che noi diamo rappresentano la media del numero di colonie riscontrate nelle varie piastre della stessa acqua.

I germi sui quali abbiamo sperimentato sono: il vibrione del colera, il bact. coli, il bac. del tifo, il bac. difterico, il bac. del carbonchio. Per la diagnosi dei germi che sfuggirono all'azione del disinfettante si è fatto lo studio morfologico e culturale in culture fatte dalle colonie sviluppate; lo studio biologico non si poteva fare per mancanza di mezzi adatti.

Le tavole VII, VIII, IX, X, XI, XII contengono i risultati ottenuti, dai quali risulta che milg. 2,5 di tachiolo per litro sterilizzano completamente l'acqua contenente i vibroni del colera, il bacterium coli, il bacillo del tifo, quello della difterite. Il bacillo del carbonchio, e specialmente le forme sporigene del carbonchio, sono, come era da prevedersi, più resistenti.

# TAVOLA VII.

*Vibroni del colera (da coltura in agar di 36 ore).*

Quantità dell'acqua	Quantità della coltura	Dose del disinfettante	Durata del contatto	Num. delle colonie svilupp. per cc.		Osservazioni
				nell'acqua di controllo	nell'acqua trat- tata con tachiolo	
				dopo 5 giorni		
1 litro	1 ansa	gr. 0.01	15 min.	4100-5000	0	Bac. subtilis  in gran parte colonie di vibroni del co- lera.
"	"	0.005	"	4780-5600	0	
"	"	0.0025	"	4445-5250	0	
"	"	0.002	"	4640-5500	0-2	
"	"	0.0017	"	4475-5100	30-50	
"	"	0.0013	"	4830-5950	80-100	
"	"	0.001	"	4960-5900	500-850	

TAVOLA VIII.  
*Bacterium coli* (da cultura in agar di 36 ore).

Quantità dell'acqua	Quantità della cultura	Dose del disinfettante	Durata del contatto	Num. delle colonie svilupp. per cc.		Osservazioni
				nell'acqua di controllo	nell'acqua trat- tata con tachiolo	
1 litro	1 ansa	gr. 0.01	15 min.	5760-6200	0	Bac. subtilis e sar- cine in gran parte colonie di bacterium coli e inoltre di bacillus subtilis, sarcine, muffe, ecc.
"	"	0.005	"	4840-5600	0	
"	"	0.0025	"	5485-5900	0	
"	"	0.002	"	6045-6520	0-3	
"	"	0.0017	"	4935-5340	15-30	
"	"	0.0013	"	4880-5490	45-60	
"	"	0.001	"	5965-6320	250-380	

TAVOLA IX.  
*Bacilli del tifo* (da cultura in agar di 36 ore).

1 litro	1 ansa	gr. 0.01	15 min.	6150-6840	0	
"	"	0.005	"	7345-7900	0	
"	"	0.0025	"	4934-6110	0	
"	"	0.002	"	5290-5830	0-1	(Bac. del tifo?)
"	"	0.0017	"	7180-7800	12-20	in gran parte colonie di bac. del tifo e inoltre di bacilli subtilis, sarcine, muffe, ecc.
"	"	0.0013	"	5950-6730	40-60	
"	"	0.001	"	6475-7215	280-495	

TAVOLA X.  
*Bacilli della difterite* (da cultura in brodo di 48 ore).

1 litro	1 ansa	gr. 0.01	15 min.	2012-2225	0	
"	"	0.005	"	2351-2650	0	
"	"	0.0025	"	1832-1982	0-1	(Bac. della difterite?)
"	"	0.002	"	2035-2232	2-6	in gran parte colonie di bac. della difte- rite e inoltre di bac. subtilis, muf- fe, ecc.
"	"	0.0017	"	1620-1797	60-80	
"	"	0.0013	"	1922-2085	95-160	
"	"	0.001	"	2072-2215	350-565	

TAVOLA XI.  
*Bacillo del carbonchio ematico* (da cultura in brodo di 24 ore).

1 litro	1 ansa	gr. 0.01	15 min.	1540-1800	0	
"	"	0.005	"	1370-1650	0	
"	"	0.0025	"	1290-1580	0-3	in massima parte co- lonie di bac. del carbonchio; inol- tre qualcuna di bac. subtilis, di muffe, ecc.
"	"	0.002	"	1360-1670	16-25	
"	"	0.0017	"	1480-1700	60-35	
"	"	0.0013	"	1495-1750	265-370	
"	"	0.001	"	1520-1680	400-680	

TAVOLA XII.

*Bacillo del carbonchio (da una cultura di 8 giorni su patata).*

Quantità dell'acqua	Quantità della cultura	Dose del disinfettante	Durata del contatto	Num. delle colonie svilup. per cc.		Osservazioni
				nell'acqua di controllo	nell'acqua trat- tata con tachiolo	
				dopo 5 giorni		
1 litro	1 ansa	gr. 0.02	15 min.	4578-4900	0	colonie di bac. del carbonchio
"	"	0.01	"	4125-4580	0-3	
"	"	0.005	"	5800-6870	3-15	
"	"	0.0025	"	5420-5890	40-70	
"	"	0.002	"	3935-4720	120-170	
"	"	0.0017	"	4790-5385	320-450	colonie di bac. del carbonchio e inol- tre di bac. subtilis, sarcina, muffe ecc.
"	"	0.0013	"	5612-6183	400-520	
"	"	0.001	"	5330-5970	560-710	

6. Per sperimentare ancor meglio la potenza disinfettante del tachiolo verso le acque inquinate si è pensato di provarlo rispetto ad uno dei germi sporigeni più resistenti, cioè col bacillus subtilis. A questo scopo si è fatto con acqua Marcia macerare del fieno per 3 giorni. Di quest'acqua 50 cc. si sono portati, con acqua comune, ad 1 litro. Dopo aver preparato con l'acqua così inquinata delle piastre su agar da servire di controllo, a tutto il volume dell'acqua si aggiunse del tachiolo ad 1:500.000. Con l'acqua così disinfettata si sono fatte delle culture, pure su agar a piatto, dopo un'ora, e dopo 12 e 25 giorni.

Nel seguente prospetto sono segnati i risultati ottenuti.

TAVOLA XIII.

Qualità dell'acqua	Quantità dell'acqua	Dose del disinfettante	Durata del contatto	Numero delle colonie sviluppate						Osserva- zioni
				dopo 3 giorni in piastre		dopo 8 giorni in piastre		dopo 14 giorni in piastre		
				con 1 cc.	con 2 cc.	con 1 cc.	con 2 cc.	con 1 cc.	con 2 cc.	
Acqua Marcia aggiun- ta del 5 % di acqua di macerazione del fieno.	1 litro	Acqua di controllo		8630	17890	28370	67910	28980	68340	In massima parte colonie di bac. subtilis.
	"	gr. 0.002	1 ora	0	1	1	3	5	9	
	"	"	12 giorni (tenuta esposta all'aria)	1	2	20	38	21	38	
	"	"	25 giorni (tenuta esposta all'aria)	10	24	36	68	42	87	

La sterilizzazione non è completa, ma la riduzione dei germi è così grande in rapporto alla loro grande resistenza ed alla minima quantità di disinfettante che non può non colpire.

7. Provata con le esperienze che precedono la grande facoltà disinfettante del tachiolo, e la sua indiscutibile superiorità a tutti gli agenti per conseguire la disinfezione delle acque potabili, abbiamo voluto fare una esperienza sopra grande scala. Abbiamo a questo scopo usufruito della cisterna dell'Istituto Chimico. Tale cisterna è lunga m. 13,40 e larga m. 6, le sue pareti sono di muratura impermeabile ed ha nell'atrio dell'Istituto due larghe aperture che corrispondono alle estremità della cisterna.

Abbiamo cominciato dal vuotare la cisterna, e senza ripulire il fondo e le pareti, vi abbiamo introdotto dell'acqua Marcia proveniente dal sopravanzo dei cassoni di distribuzione dell'Istituto, sino all'altezza di m. 1,25. Si aveva così nella cisterna un volume di acqua di mc. 100,40. Per conoscere il numero di germi contenuti nell'acqua della cisterna prima di procedere alla sua disinfezione col tachiolo, si sono presi per mezzo dell'apparecchio di Sclavo, munito della relativa pipetta sterilizzata, vari campioni di acqua dalle due aperture (che indicheremo con A e B) anche in giorni successivi, e si sono fatte le culture col solito processo, facendo la conta delle colonie al 3° ed all'8° giorno. I risultati ottenuti sono compresi nella seguente tabella.

TAVOLA XIV.

Qualità acqua	Data	Apertura della cisterna	Numero delle colonie sviluppate								
			dopo 2 giorni in piastre con			dopo 8 giorni in piastre con			dopo 14 giorni in piastre con		
			1/2 cc.	1 cc.	2 cc.	1/2 cc.	1 cc.	2 cc.	1/2 cc.	1 cc.	2 cc.
Acqua della cisterna	10 5	A	280-310	550-600	—	312-325	620-630	—	312-325	620-633	—
	"	B	296-340	555-625	—	315-350	627-633	—	315-350	627-635	—
	11 5	A	276-320	540-610	—	320-345	630-652	—	320-346	630-655	—
	"	B	270-332	558-615	—	330-350	630-668	—	330-350	630-672	—
	12 5	A	280-345	590-630	1056-1290	340-353	639-677	1188-1315	340-360	642-685	1195-1326
	"	B	282-350	595-645	—	346-360	638-685	—	346-363	642-690	—
	13 5	A	280-365	585-650	1100-1320	349-380	645-692	1235-1400	350-385	651-698	1241-1418
	"	B	280-370	588-660	1120-1400	350-395	657-708	1247-1422	352-398	660-712	1250-1433

Ciò fatto il 13 maggio si versò nella cisterna una soluzione di gr. 200 di tachiolo, metà dall'una e metà dall'altra delle aperture, si è fatto scendere un uomo dentro la cisterna che con un legno ha accuratamente rimescolato l'acqua. La proporzione del tachiolo aggiunta corrisponde a gr. 0,002 per litro, ossia è nel rapporto di 1 : 500,000. L'acqua in principio torbida per la formazione di cloruro di argento, il giorno successivo era perfettamente limpida e tale si mantenne sino alla fine della esperienza.

A cominciare dalla sera del giorno 13 maggio 1903 sono stati presi di tanto in tanto dei campioni di acqua coll'apparecchio Sclavo, ora dall'una ora dall'altra delle aperture della cisterna, e con 1-2 cc. di acqua si sono fatte le culture in agar in scatole Petri, che sono state mantenute a 37° in termostato per 14 giorni, esaminando ogni giorno le colonie eventualmente sviluppate. Le esperienze furono continuate sino al 24 ottobre, cioè per 163 giorni. I risultati ottenuti sono raccolti nel seguente prospetto.

TAVOLA XV.

*Acqua della cisterna dopo l'aggiunta di gr. 0.002 ‰ di tachiolo.*

Data 1903	Apertura della cisterna	Numero delle colonie sviluppate									Osservazioni
		dopo 2 giorni in piastre con			dopo 8 giorni in piastre con			dopo 14 giorni in piastre con			
		1/2 cc.	1 cc.	2 cc.	1/2 cc.	1 cc.	2 cc.	1/2 cc.	1 cc.	2 cc.	
13 5	A	0	0	0	1	2	2	1	2	2	Col. Bac. subtilis
"	B	0	0	1	1	2	2	1	2	2	"
15 5	A	0	1	—	2	3	—	2	3	—	Col. Bac. subtilis e
"	B	0	1	—	2	4	—	2	4	—	" sarcine
19 5	A	0	1	1	0	1	1	0	1	1	Col. Bac. subtilis
"	B	0	1	1	0	1	2	0	1	2	"
23 5	A	0	0	0	0	0	0	0	1	2	"
"	B	0	0	0	0	0	0	0	1	1	"
28 5	A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
"	B	0	0	0	0	0	0	0	0	1	Col. Bac. subtilis
5 6	B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
"	B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
19 6	A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
"	B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
25 6	A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
"	B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
8 7	A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
"	B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
11 7	A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
"	B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
18 7	A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
"	B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
30 7	A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
"	B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
4 8	A	0	0	2	0	1	3	0	1	3	Col. Bac. subtilis
"	B	0	0	1	0	1	2	0	1	2	"
8 8	A	1	2	2	1	2	3	2	2	3	"
"	B	1	2	2	1	3	4	1	3	4	"
13 8	A	0	2	—	1	3	—	2	3	—	Col. Bac. subtilis,
"	B	1	2	—	1	2	—	2	3	—	sarcine e muffe.
18 8	A	1	3	5	2	3	5	3	5	6	"
"	B	1	2	4	2	3	5	2	4	6	"
29 8	A	—	2	5	—	3	5	—	5	7	"
"	B	—	3	5	—	3	5	—	6	8	"
5 9	A	—	5	7	—	6	10	—	6	11	"
"	B	—	5	9	—	6	10	—	6	11	"
17 9	A	—	20	35	—	38	79	—	40	83	Col. Bac. subtilis,
"	B	—	19	43	—	40	85	—	43	89	sarcine, muffe ecc.
25 9	A	—	27	59	—	38	79	—	46	90	"
"	B	—	29	65	—	42	82	—	49	97	"
12 10	A	—	49	87	—	62	110	—	71	122	"
"	B	—	61	98	—	53	105	—	70	112	"
24 10	A	—	105	235	—	126	302	—	132	314	"
"	B	—	121	247	—	139	298	—	141	305	"

Le conseguenze che anche a prima vista possono trarsi da questa esperienza sono del maggiore interesse. L'acqua aggiunta di 1 : 500,000 di tachiolo è non solo rapidamente sterilizzata, ma si mantiene tale almeno per tre mesi, nonostante le sfavorevoli condizioni dell'esperienza, perchè le pareti della cisterna non erano state ripulite, l'aria vi circolava abbondantemente da due aperture della superficie l'una A di mq. 3.10, l'altra B di mq. 3.30, le quali spesso erano tenute scoperte, e perciò evidentemente la presenza di qualche rara colonia di *bac. subtilis* verso il quarto mese deve attribuirsi all'aria, come all'aria ed al pulviscolo caduto dalle pareti qualche sarcina e qualche muffa. Può dirsi adunque che l'acqua aggiunta di  $\frac{1}{2}$  milionesimo di fluoruro di argento non solo è sterilizzata, ma si mantiene sterile per circa quattro mesi o cinque mesi, anche se lasciata in recipienti aperti all'aria.

8. La tecnica da noi seguita in queste ricerche può dar luogo a delle critiche, specialmente perchè non ci è la possibilità di eliminare il disinfettante dai saggi che servono a fare le culture. Essendo il disinfettante un sale di argento il metodo di eliminarlo sarebbe stato quello di aggiungere del cloruro di sodio; ma nel caso nostro era ciò superfluo perchè l'acqua marcia contiene assai più cloro di quello che è necessario a precipitare tutto l'argento della proporzione di tachiolo aggiunta, e quindi tale eliminazione dell'argento nei limiti del possibile era già avvenuta. Si osservi inoltre che anche l'agar contiene sempre del cloruro di sodio, e finalmente che trattandosi di una disinfezione fatta con  $\frac{1}{2}$  milionesimo di disinfettante, del quale buona parte viene subito eliminata dal cloruro di sodio dell'acqua, e che la proporzione dell'acqua con l'agar nelle culture era almeno di 1 : 10, ne consegue che nella più dannata ipotesi la quantità di disinfettante presente nelle culture avrebbe potuto essere di 1 per 10 milioni. È questa una tale diluizione da non far dare ragione a possibili errori. Ciò nonostante abbiamo voluto fare delle esperienze servendoci di culture in grandi quantità di brodo invece che in agar, comparativamente fra l'acqua della cisterna e l'acqua comune potabile. I risultati sono contenuti nel seguente quadro:

TAVOLA XVI.

	RISULTATO DOPO			Osservazioni
	1 giorno	3 giorni	5 giorni	
11 agosto  Pallone A  Brodo neutro cc. 500  Acqua della cisterna cc. 2.  (tenuto a 37°)	Il brodo è perfettamente limpido	Il brodo è leggermente intorbidato: si osserva uno scarso deposito sul fondo del recipiente.	L'intorbidamento è aumentato: si osservano sulla superficie del liquido, specie in prossimità delle pareti del pallone, pellicole bianche, spesse: inoltre dei fiocchetti sospesi e abbondante deposito.	L'esame microscopico del liquido (preparati colorati e a goccia pendente) e culturale (colture a piatto e per infusione su gelatina, per strisciamento su agar, e su patata) hanno evidentemente dimostrato che il brodo era stato inquinato da <i>Bac. subtilis</i> , che è stato ritrovato in cultura pura.

*Segue* TAVOLA XVI.

	RISULTATO DOPO			<i>Osservazioni</i>
	1 giorno	3 giorni	5 giorni	
<p>11 agosto</p> <p>Pallone <i>B</i></p> <p>Brodo neutro cc. 250</p> <p>Acqua della cisterna cc. 1</p> <p>(tenuto a 37°)</p>	<p>Brodo perfettamente limpido</p>	<p>Limpido</p>	<p>Limpido</p>	<p>Il brodo si è mantenuto limpido dopo 10 giorni, senza alcun accenno a sviluppo di germi.</p>
<p>Pallone <i>C</i></p> <p>Brodo neutro cc. 250</p> <p>Acqua della cisterna cc. 1</p> <p>(tenuto a 37°)</p>	<p>Brodo perfettamente limpido</p>	<p>Limpido</p>	<p>Limpido</p>	<p>Il brodo si è intorbidato soltanto dopo 9 giorni e l'esame microscopico e culturale hanno dimostrato in esso la sola presenza del <i>Bacillus subtilis</i>.</p>
<p>Pallone <i>D</i> (controllo)</p> <p>Brodo neutro cc. 250</p> <p>Acqua comune cc. 1</p> <p>(tenuto a 37°)</p>	<p>Incomincia a intorbidarsi</p>	<p>Intorbidato</p>	<p>Si osservano sviluppo di bolle gassose dal liquido, fiocchi sospesi e deposito abbondante.</p>	<p>L'esame microscopico ha dimostrato nel liquido la presenza di numerose forme batteriche, di muffe, ecc.</p>
	dopo 2 giorni	dopo 4 giorni	dopo 8 giorni	
<p>18 agosto</p> <p>Pallone <i>A'</i></p> <p>Brodo neutro cc. 300</p> <p>Acqua della cisterna cc. 1 <math>\frac{1}{2}</math></p> <p>(tenuto a 37°)</p>	<p>Brodo limpido</p>	<p>Brodo leggermente intorbidato</p>	<p>Nettamente intorbidato, con pellicole in superficie, fiocchetti sospesi e deposito abbondante.</p>	<p>L'esame microscopico e culturale dimostra la sola presenza nel brodo del <i>Bac. subtilis</i>.</p>



Segue TAVOLA XVI.

	RISULTATO DOPO			Osservazioni
	2 giorni	4 giorni	8 giorni	
18 agosto Pallone B' Brodo neutro cc. 250 Acqua della cisterna cc. 1 (tenuto a 37°)	Limpido	Limpido	Intorbidato	L'esame microscopico e culturale dimostrano anche in questo brodo la sola presenza del <i>Bac. subtilis</i> .
Pallone D' (controllo) Brodo neutro cc. 350 Acqua comune cc. 2 (tenuto a 37°)	Intorbidato. (L'intorbidamento si è cominciato a notar già dopo 24 ore).	—	—	Coll'esame microscopico del liquido al 8° giorno si osservano numerose e svariate forme batteriche, muffe, ecc.
30 agosto Pallone A''' Brodo neutro cc. 250 Acqua della cisterna cc. 1	Limpido	Intorbidato	Abbondantemente intorbidato, con pellicole in superficie, fiocchetti sospesi, deposito, sviluppo di gas, ecc.	L'esame microscopico e culturale del brodo di questo pallone dimostrano oltre alla presenza predominante di forme di <i>Bac. subtilis</i> , anche quella di sarcine, di muffe e di cocci ecc.

Da questi risultati si può dunque inferire che se qualche germe sopravvive nell'acqua disinfettata col tachiolo esso nelle nostre ricerche è quasi sempre di *Bacillus subtilis*, e se si tien conto che queste esperienze furono fatte dall'11 al 30 agosto cioè quando erano trascorsi tre mesi dall'aggiunta del tachiolo all'acqua della cisterna, se ne può dedurre che nell'acqua sterilizzata col processo che abbiamo descritto non avviene soltanto un arresto nello sviluppo dei germi, ma essi sono realmente distrutti.

Per completare questa parte del nostro studio abbiamo voluto esaminare se l'acqua si mantenesse sterile anche fuori della cisterna. A questo scopo si è attinta con un becher sterilizzato a secco (180° per 30°) una certa quantità di acqua dalla cisterna, e coperto alla meglio il becher con una lastra di vetro sterilizzata, si è

lasciato esposto all'ambiente facendo culture dopo 12, 24 e 36 giorni con l'acqua in esso contenuta. I risultati ottenuti furono i seguenti:

TAVOLA XVII.

	Data	Numero delle colonie sviluppate dopo								
		3 giorni in piastre con			8 giorni in piastre con			14 giorni in piastre con		
		1/2 cc.	1 cc.	2 cc.	1/2 cc.	1 cc.	2 cc.	1/2 cc.	1 cc.	2 cc.
Acqua della cisterna estratta l'11 luglio.	11 luglio . . . . .	0	0	—	0	0	—	0	0	—
	23     "     . . . . .	0	0	—	0	0	—	0	0	—
	5 agosto . . . . .	0	0	1	0	1	1	0	1	1
	17     "     . . . . .	2	5	8	3	7	12	3	8	13
	29     "     . . . . .	14	35	—	22	43	—	24	44	—

Su questi risultati abbiamo solo da notare che l'acqua dalla cisterna fu attinta il giorno 11 luglio cioè due mesi dopo che era stata disinfettata.

9. Abbiamo voluto anche esaminare l'eventuale influenza che la natura del recipiente poteva esercitare sull'energia della disinfezione col tachiolo. A questo scopo si è infettata dell'acqua marcia (circa 12 litri) aggiungendovi 2-3 anse, stemperate in acqua distillata di una cultura su agar di *B. centropunctatus*. Dopo avere bene agitato per ottenere una diffusione uniforme dei germi, si è versato 1 litro di quest'acqua per ciascuno in recipienti di ferro smaltato, ferro stagnato, nichel, rame, zinco, alluminio, latta comune, ferro battuto, legno. In ciascuno dei recipienti si è aggiunto quindi del tachiolo nella proporzione di 1 : 500,000, e si sono fatte a varie riprese delle culture al solito modo.

Il prospetto seguente compendia i risultati ottenuti.

TAVOLA XVIII.

Data 1903	Quantità del- l'acqua	Dose del disinfettante	Natura chimica del recipiente	Numero delle colonie sviluppate						Osservazioni
				dopo 3 giorni in piastre con		dopo 8 giorni in piastre con		dopo 14 giorni in piastre con		
				1 cc.	2 cc.	1 cc.	2 cc.	1 cc.	2 cc.	
26/6 .	—	—	Acqua di controllo . . .	950	1560	1210	1820	1280	1936	Non si osserva alcun cambiamento nè sulle pareti del recipiente, nè nell'acqua: non si forma deposito alcuno.  Id. Id. Id. Id. Id. Id. Id. Id. Id. Id.
"	1 litro	gr. 0.002	Ferro smaltato . . . .	0	0	0	1	0	1	
"	"	"	Ferro stagnato . . . .	4	7	5	9	5	9	
"	"	"	Nichel . . . . .	2	4	2	5	3	5	
"	"	"	Rame . . . . .	1	1	1	2	1	2	
"	"	"	Zinco . . . . .	0	0	0	1	0	1	
"	"	"	Alluminio . . . . .	2	3	2	4	2	4	
"	"	"	Latta . . . . .	2	4	2	5	2	5	
"	"	"	Ferro battuto. . . . .	0	1	1	2	1	2	
"	"	"	Legno . . . . .	2	5	3	7	3	7	
8/7	"	"	Ferro smaltato . . . .	0	0	0	1	0	1	Nessun cambiamento visibile sulle pareti e nell'acqua: assenza di deposito.
"	"	"	Ferro stagnato . . . .	52	98	58	102	58	108	Id.
"	"	"	Nichel . . . . .	0	1	1	2	1	2	Sino al 6°-7° giorno non si osservava alcun cambia- mento apprezzabile; in seguito però il metallo, sino al livello del liquido, ha perduto la sua lucentezza: assenza di deposito.
"	"	"	Rame . . . . .	1	3	2	4	3	5	Il metallo sino al livello del liquido si è leggermente scurito; lieve deposito scuro sul fondo.

"	"	"	"	Zinco . . . . .	0	1	1	1	1	1	1	Sul fondo e sulle pareti del recipiente sino al livello del liquido si osservano delle macchie bianchiccie; discreto deposito scuro sul fondo.
"	"	"	"	Alluminio . . . . .	2	5	2	5	2	5	5	Abbondante deposito bianco-sporco sul fondo: il metallo dapprima si è scurito sino al livello del liquido, poi verso il 10° giorno circa si è cominciato ad osservare la comparsa sul fondo e sulle pareti del recipiente di larghe macchie bianche, che sono divenute sporgenti, umidicce, dall'aspetto di muffe, l'esame microscopico però ha dimostrato che non lo sono.
"	"	"	"	Latta . . . . .	62	109	80	170	82	175	175	Al 5°-6° giorno l'acqua ha assunto un colorito giallo-chiaro: sul fondo del recipiente si son formate delle piccole macchie di ruggine, alcune delle quali staccatesi galleggiano sul liquido: nessun deposito sul fondo.
"	"	"	"	Ferro battuto . . . . .	1	3	2	5	2	6	6	Sul fondo e sulle pareti del recipiente sino al livello del liquido abbondanti macchie rosse di ruggine, alcune pure galleggianti nel liquido stesso.
"	"	"	"	Legno . . . . .	25	60	28	72	30	79	79	Nessun cambiamento; nessun deposito.
29/7	"	"	"	Ferro smaltato . . . . .	10	25	13	32	14	35	35	
"	"	"	"	Ferro stagnato . . . . .	260	572	283	589	287	590	590	
"	"	"	"	Nichel . . . . .	12	22	16	34	18	38	38	
"	"	"	"	Rame . . . . .	25	49	29	62	31	68	68	
"	"	"	"	Zinco . . . . .	36	79	41	157	45	163	163	Sul fondo e sulle pareti abbondantissime macchie bianco-sporche.
"	"	"	"	Alluminio . . . . .	57	129	66	141	68	147	147	
"	"	"	"	Latta . . . . .	210	484	231	509	233	513	513	Sul fondo abbondante deposito di ruggine.
"	"	"	"	Ferro battuto. . . . .	27	61	31	69	32	69	69	Abbondante deposito di ruggine sulle pareti e sul fondo del recipiente.
"	"	"	"	Legno . . . . .	245	486	242	523	245	525	525	

Da questi risultati si deduce, che il ferro smaltato, il ferro battuto e lo zinco sono i materiali più convenienti per ottenere la disinfezione dell'acqua col tachiolo.

Però queste ricerche meritano di essere continuate e ripetute.

10. Quantunque dai dati del prof. Lazzaro e del dott. Perez risulti evidente la minima tossicità del tachiolo, pure trattandosi di adoperarlo non più come antisettico locale nella pratica chirurgica, ma d'introdurlo normalmente o quasi nell'organismo, delle ricerche speciali non debbono considerarsi come superflue. Abbiamo voluto vedere prima di tutto se gli animali bevevano senza difficoltà l'acqua col tachiolo, e possiamo assicurare che i cavalli, i bovini, gli ovini, i suini, i cani bevono senza difficoltà l'acqua contenente anche 1 per 10,000 di tachiolo, cioè contenente 50 volte più di tachiolo della quantità necessaria per la sua disinfezione. Le esperienze del prof. Lo Monaco provano poi che non solo il tachiolo è tollerato dai bachi da seta, ma ne agevola la nutrizione. Aggiungeremo che dal 7 settembre sino al giorno di oggi, cioè per la durata di tre mesi, abbiamo fatto bere a due cani (un maschio del peso di chil. 7,100 ed una femmina del peso di chil. 7,900) esclusivamente dell'acqua contenente 1 : 15000 di tachiolo. Essi la bevono non solo senza ripugnanza, ma diremmo con avidità; essi non hanno manifestato mai alcun disturbo; la femmina è divenuta gravida ed ha partorito il 17 novembre 6 cagnolini in ottime condizioni. Il maschio il 2 novembre, cioè dopo 52 giorni, pesava chil. 8,800 con un aumento di chil. 1,700.

Similmente dal 14 settembre due conigli del peso complessivo di chil. 3,500 sono stati nutriti con erba tenuta precedentemente immersa per circa un' ora in una soluzione di tachiolo all'1 : 10,000, e non hanno avuto il menomo disturbo, nè hanno mai mostrato nessuna ripugnanza al nutrimento. I due conigli il 13 novembre, cioè dopo 60 giorni, pesano chil. 5,600 con un aumento di chil. 2,100. — Altri due conigli sensibilmente eguali ai primi sono stati nutriti egualmente, ma con erba non trattata al tachiolo; essi pesavano il 14 settembre complessivamente chil. 3,800 ed il 13 novembre pesavano chil. 4,900 con un aumento di chil. 1,100.

A noi basta trarre da questi fatti la conseguenza che gli animali più diversi bevono senza ripugnanza l'acqua contenente notevoli quantità di tachiolo senza provare alcun disturbo.

11. Quando ad un'acqua potabile si aggiunge del fluoruro di argento nella proporzione di 1 : 500,000, per quanto l'acqua sia poco mineralizzata, essa contiene sempre una proporzione di cloruri, di carbonati e di sali di calce superiore a quella necessaria per eliminare chimicamente tutto il disinfettante sotto forma di cloruro e di carbonato di argento e di fluoruro di calcio. Ed infatti ogni qualvolta si aggiunge del tachiolo a dell'acqua potabile, si ha un intorbidamento e dopo un certo tempo si forma un piccolo deposito. Però non tutto l'argento e tutto il fluoro sono eliminati e così si spiega quel fenomeno che ha del sorprendente che minime quantità di tachiolo sono sufficienti non solo a sterilizzare un'acqua fortemente inquinata, ma, ed è questo il fatto più notevole ed importante, a mantenerla sterile per parecchi mesi. Che il fluoruro di calcio non si precipiti è spiegato dai risultati ottenuti da uno di noi, insieme al dott. Mazzucchelli, sulla Nota sul fluoruro di calcio colloidale recentemente presentata a questa Accademia. Che una parte di argento non si precipiti nemmeno, indipendentemente da quelle tracce che restano disciolte per la solu-

bilità propria del cloruro o del carbonato di argento, è anche provato dalle ricerche cennate di Paternò e Mazzucchelli nelle quali è già indicata la esistenza del cloruro di argento colloide che in determinate condizioni sembra formarsi in presenza del fluoruro di calcio colloide. Ciò è confermato dalle seguenti esperienze. Abbiamo preso dei grandi boccioni di vetro, della capacità di 7 a 10 litri e li abbiamo riempiti di acqua marcia. In alcuni (serie B) abbiamo aggiunto 1:1000 di cloruro di sodio ed a tutti del tachiolo in proporzione diversa da 1:10.000 ad 1 a 500.000. In tutti i boccioni si è avuta una precipitazione di cloruro di argento, ma più sensibile in quelli della serie B. Quando le soluzioni sono diventate limpide, si è da un lato ricercato l'argento con acido cloridrico, e dall'altro si è aggiunto acido nitrico per ottenere la precipitazione del cloruro di argento, che poteva eventualmente rimanere disciolto allo stato colloide, o per qualsiasi altra ragione. I risultati sono raccolti nel quadro seguente, ed è notevole il fatto che soluzioni che non davano nessun segno della presenza dell'argento con l'acido cloridrico, depositano invece del cloruro di argento per l'aggiunta di acido nitrico.

TAVOLA XIX.

Qualità dell'acqua	Titolo della soluzione di tachiolo	Tempo impiegato per ritornare limpida	Sapore dell'acqua dopo ridivenuta limpida	Ricerche eseguite sulle soluzioni ridivenute limpide
Serie A . . . Acqua Marcia comune	1:10000	24 ore	nettamente metallico	Con HCl abbond. precipitato bianco; con NO <sup>3</sup> H lieve deposito scuro dopo 12 ore; la soluz. dopo 12 ore si è leggermente imbrunita.
	1:100000	24 "	leggermente metallico	Con HCl nessun precipitato: con NO <sup>3</sup> H lieve deposito scuro dopo 12 ore.
	1:200000	24 "	nessun sapore speciale	Con HCl nessun precipitato: con NO <sup>3</sup> H lieve deposito scuro dopo 12 ore.
	1:500000	36 "	Id.	Con HCl nessun precipitato: con NO <sup>3</sup> H lieve deposito scuro dopo 12 ore.
Serie B . . . Acqua Marcia con aggiunta dell'1‰ di Cl Na.	1:10000	18 "	sapore selenitoso	Con HCl nessun precipitato: con NO <sup>3</sup> H deposito scuro appena apprezzabile dopo 12 ore.
	1:100000	18 "	nessun sapore	Nessun precipitato o deposito nè con HCl nè con NO <sup>3</sup> H, nè subito, nè dopo 12-24 ore.
	1:200000	24 "	Id.	Id. Id.
	1:500000	24 "	Id.	Id. Id.

12. Il tachiolo, come tutti i sali di argento, è ridotto dalle sostanze organiche, e quantunque i risultati che esso fornisce in terapia mostrino che in presenza dei liquidi e dei tessuti organici egli manifesta la sua potenza antisettica, purtuttavia esperienze dirette da noi fatte provano che soluzioni concentrate di albumina di uovo, il siero del sangue, ed il latte non vengono sterilizzati dal tachiolo adoperato in proporzioni anche molto più elevate di quella che produce la sterilizzazione dell'acqua. Abbiamo perciò voluto anche studiare le modificazioni che subiscono le sostanze organiche dell'acqua quando essa è sterilizzata col tachiolo. Il nostro studio non è completo. La determinazione delle sostanze organiche è stata fatta col metodo del permanganato. I risultati ottenuti sono raccolti nel seguente prospetto.

TAVOLA XX.

	Soluz. N°100 permanganato K per cc. 100				Ossigeno consumato per litro				Sostanza organica per litro				Sostanza organica distrutta per litro			
	prima cc.	dopo 1½ ora cc.	dopo 36 ore cc.		prima gr.	dopo 1½ ora gr.	dopo 36 ore gr.		prima gr.	dopo 1½ ora gr.	dopo 36 ore gr.		dopo 1½ ora gr.	dopo 36 ore gr.		
Acqua di foglie diluita: tachiole 1:10000 . .	9.1	5.7	5.6		0.00728	0.00456	0.00458		0.1456	0.0912	0.0896		0.0544	0.0560		
Acqua di fieno diluita: tachiole 1:100000 . .	4.4	2.5	2.1		0.00352	0.0020	0.00168		0.0704	0.040	0.0336		0.0304	0.0368		
Acqua di foglie diluita: tachiole 1:200000 . .	4.5	3.1	2.4		0.0036	0.00248	0.00192		0.072	0.0496	0.0384		0.0224	0.0336		
Acqua di fieno diluita: tachiole 1:500000 . .	5.9	4.7	3.9		0.00472	0.00376	0.00312		0.0944	0.0752	0.0624		0.0192	0.0320		
Acqua Marcia (dei cassoni dell'Istituto Chi- mico)																
A' tachiole 1:10000 . . . . .	0.9	—	0		0.00072	—	0		0.0144	—	0		—	tutta		
A" " 1:100000 . . . . .	"	—	0		"	—	0		"	—	0		—	"		
A''' " 1:200000 . . . . .	"	—	0		"	—	0		"	—	0		—	"		
A'' " 1:500000 . . . . .	"	—	0		"	—	0		"	—	0		—	"		

Da esso risulta che l'acqua marcia (contenente gr. 0,014 per litro di sostanza organica) dal tachiolo adoperato dall' 1:10,000 all' 1:500,000, ha distrutta interamente tutta la sostanza organica, mentre la distruzione delle sostanze organiche è parziale quando l'acqua ne è abbondantemente provveduta, come si è trovato nei casi in cui l'acqua marcia era aggiunta di acqua di macerazione di fieno o di foglie di altra pianta.

## CONCLUSIONI

Prima di tutto dobbiamo far notare che l'aggiunta all'acqua potabile di 1:500.000 di tachiolo produce un intorbidamento dell'acqua, ma che sono sufficienti 24 ore ed anche meno perchè l'acqua ritorni completamente limpida. Dobbiamo pure far notare che il tachiolo in soluzione diluita già all' 1:100 non è dotato di proprietà caustiche ed irritanti, che le soluzioni diluite di tachiolo hanno sapore stittico, ma che tale sapore già all' 1:100,000 non è più avvertito, e che nessun palato, per quanto sensibile, avverte più nulla con l'acqua contenente 1:200,000 di tachiolo. Abbiamo già visto che gli animali bevono francamente l'acqua con tachiolo anche torbida ed in soluzione relativamente concentrata.

Dobbiamo pure preliminarmente osservare che con l'acqua disinfettata col tachiolo (1:500,000) s'introduce nell'organismo 2 milligr. per litro di tachiolo, ossia milig. 1,7 di argento, ma che venendo buona parte dell'argento precipitato sotto forma di cloruro, nell'acqua depositata può ammettersi che la quantità di argento non superi il milligramma per litro.

In quanto al fluoro non sentiamo di dover spendere parole essendo esso un costituente normale e necessario dell'organismo.

Ci sembra adunque che possa asserirsi che l'uso, anche lungamente continuato dell'acqua disinfettata col tachiolo, debba riuscire perfettamente innocuo, e forse più innocuo dell'uso dell'acqua disinfettata col bromo, processo col quale s'introduce una notevole quantità di bromuri.

In una parola, la presenza nell'acqua potabile di tracce di cloruro di argento non ne muta la composizione chimica nella sua essenza, e fisiologicamente non può riuscire dannosa.

Ciò premesso, risulta dalle numerose esperienze che abbiamo riportato, che l'acqua disinfettata col processo da noi proposto, si trova in condizioni superiori notevolmente a quella disinfettata con i processi in principio indicati e che fermandosi all'impiego del tachiolo all'1 per 500,000 o al più 400,000 si ottengono risultati superiori a quelli ottenuti con proporzioni assai maggiori di cloro, di bromo e con l'ozono, dapoichè si è sicuri della distruzione di tutti i germi, eccezione fatta delle forme sporigine del carbonchio e del *b. subtilis*, i quali tuttavia subiscono una notevolissima diminuzione, e dei quali uno il *b. subtilis*, è affatto innocuo, e dell'altro non è da temere l'infezione per mezzo dell'acqua potabile.



Il nostro processo non ha bisogno come quello dell'ozono di grandi e costosi impianti, che ne limitano l'impiego possibile e pratico soltanto per centri popolosi.

Per disinfettare l'acqua col tachiolo non è neanche necessaria alcuna manipolazione; basta una boccetta con una soluzione titolata di tachiolo per potere disinfettare l'acqua al momento in cui deve consumarsi.

Anche il costo è minimo: 2 gr. o gr. 2,5 di tachiolo che bastano per disinfettare un ettolitro di acqua non costano che pochi centesimi.

Questo processo potrà rendere dei segnalati servigi nei lunghi viaggi per mare; potrà rendere dei servigi di prim'ordine nei viaggi per regioni malsane ed inospiti; potrà, specie nelle guerre coloniali, essere di una importanza grandissima, come d'importanza grandissima potrà essere per i siti colpiti da epidemia di malattie infettive. Negli ospedali e specialmente nelle guerre potrà servire per le medicature asettiche più economicamente, più sicuramente, e più facilmente dell'acqua bollita.

Facendo astrazione per un momento dei grandi e vari vantaggi che il nostro processo presenta su quello della bollitura, del cloro, del bromo, dell'ozono, esso sarebbe sempre a tutti gli altri preferibile per il fatto messo in evidenza dal nostro lavoro, che mentre l'acqua sterilizzata con tutti gli altri processi è soggetta ad inquinarsi dopo poco tempo, col nostro processo l'acqua resta sterile per un tempo lunghissimo.

---

## INDICE DEL VOL. IV — SERIE 5ª

---

### Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

	PAG.
Marenghi. <i>Contributo alla fina organizzazione della Retina</i> (Con cinque tavole)	4
Oddo. <i>Eterificazione per mezzo dei sali inorganici</i> . . . . .	22
De Angelis d'Ossat. <i>Terza contribuzione allo studio della fauna fossile paleozoica delle Alpi Carniche</i> (Con una tavola) . . . . .	84
Dini. <i>Sopra una classe di equazioni a derivate parziali di second'ordine con un numero qualunque di variabili</i> . . . . .	121
Maffucci. <i>Patologia embrionale infettiva. Intorno alla Fisiopatologia dell'Embrione di pollo. Memoria I</i> (Con una tavola) . . . . .	179
Carrara e Coppadoro. <i>Sul comportamento e sul punto di fusione di alcune sostanze organiche a bassissima temperatura</i> . . . . .	318
Panichi. <i>Influenza della variazione della temperatura e più specialmente dei forti raffreddamenti, sul comportamento ottico di alcuni minerali</i> . .	389
Dini. <i>Sopra una classe di equazioni a derivate parziali del second'ordine</i> .	431
Fano. <i>Contributo allo studio dei riflessi spinali. (Ricerche sperimentali).</i> (Con due tavole) . . . . .	468
Menochio. <i>Rientramento dei panni</i> . . . . .	501
Longo. <i>Ricerche sulle Cucurbitaceae e il significato del percorso intercellulare (endotropico) del tubetto pollinico</i> (Con sei tavole) . . . . .	523
Paternò e Cingolani. <i>Nuovo processo di disinfezione delle acque potabili.</i> .	551

---





## Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1<sup>a</sup> — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.  
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2<sup>a</sup> — Vol. I. (1873-74).

Vol. II. (1874-75).

Vol. III. (1875-76). Parte 1<sup>a</sup> TRANSUNTI.

2<sup>a</sup> MEMORIE della Classe di scienze fisiche,  
matematiche e naturali.

3<sup>a</sup> MEMORIE della Classe di scienze morali,  
storiche e filologiche.

Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3<sup>a</sup> — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).

MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.

MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XIII.

Serie 4<sup>a</sup> — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).

MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VII.

MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-X.

Serie 5<sup>a</sup> — RENDICONTI della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-XIII. (1892-1904) 1<sup>o</sup> Sem. Fasc. 4<sup>o</sup>.

RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XII. (1892-1903). Fasc. 11<sup>o</sup>-12<sup>o</sup>.

MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-IV.

MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-X.

---

### CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI  
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.<sup>o</sup> — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.













